

**Morphologie und Bruchverhalten  
medienbeaufschlagter Überlappschweißnähte  
aus Polyethylen hoher Dichte**

Vom Fachbereich Bauingenieurwesen  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

**Dissertation**

von  
Jürgen Hinrichsen  
aus München

**2003**

Eingereicht am: 21.11.2003

Mündliche Prüfung am: 17.12.2003

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. K.P. Großkurth

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Schorn

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in den Jahren 2000 bis 2003 am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz im Fachgebiet Struktur und Anwendung der Baustoffe der Technischen Universität Braunschweig. Der Arbeit liegt ein Forschungsvorhaben zugrunde, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter dem Az. Gr 672/23-1 in dankenswerter Weise gefördert wurde.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. K. P. Großkurth für seine stets wohlwollende und verständnisvolle Unterstützung, seine Diskussionsbereitschaft sowie sein persönliches Engagement für ihren erfolgreichen Abschluss.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schorn danke ich für sein Interesse an der Arbeit, die Übernahme des Korreferats sowie für die zahlreichen wertvollen fachlichen Hinweise.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Budelmann für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Schließlich danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Collins recht herzlich dafür, dass er die Aufgabe des Prüfers übernommen hat einschließlich der kritischen Durchsicht der Arbeit.

Ausdrücklich bedanke ich mich bei allen am Gelingen der Arbeit beteiligten Kolleginnen und Kollegen des Fachgebiets Struktur und Anwendung der Baustoffe, die ich hier namentlich in alphabetischer Reihenfolge aufführen möchte: Claudia Berken, Dagmar Brammertz, Leila Hamzaoui, Peter Hardi, Ursula Olschewski, Alexandra Schubert, Britta Sülzbrück und Martina Zühlke.

Braunschweig, im Dezember 2003

Jürgen Hinrichsen

## Summary

High-density plastic sealing liners of polyethylene (HDPE) are used in the Federal Republic of Germany based on the Technical Instruction 'Municipal Waste' in combination with a mineral lining for the basal liner. It is also applied in a modified way for the capping of municipal solid waste landfills.

Strain and loading particularly at the base of the landfill are complex, as it is exposed to mechanical, thermal and chemical influences. In order to gain findings on the durability of the sealing/lining system, the conditions found at the base of the landfill are simulated in the laboratory. Due to its complexity and the associated interactions, restrictions are made regarding the influential parameters. Thus a laboratory test cannot perfectly reflect the conditions at the base of the landfill. Tests are carried out with aggravated ancillary conditions to save time in order to gain phenomenological findings on failure on the one hand and also to extrapolate information about the long-term behavior of the materials on the other.

The weak points in the landfill lining system are the welding seams of the liners. These are necessary for the production of a large-surface lining system, particularly with respect to long-term and aggressive media impact. Also simultaneous tensile stresses from settlements of subsidence and dehydration of the clay-mineral underground of the landfill cause stress on the seams

This thesis is a contribution to the long-term behavior and to the failure mechanisms of hot wedge overlap seam joints, influenced by morphology and by complex compositions of test liquids. They contain organic acids which develop in the course of biological decomposition processes typical for leachates - different from media used in previous tests - as well as, the inorganic nitric acid which has a strong oxidizing effect, used in another modification test carried out for the purpose of comparison. Furthermore the influence of phthalate, often found in leachates, was tested. and Phthalate is known for its softening effect, but also for its embrittling effect when it occurs in small amounts. Whereas the nitric acid only effected a marginal reduction of stress rupture life compared to the test liquids containing organic acids, the



presence of phthalate entailed significantly shorter periods. In a further parameter combination, the additional influence of test liquids containing solvents should be investigated

The stability stress tests on welding seams carried out with two different welding seam geometries showed that the welding seam geometry has a decisive influence on the durability. The welding seams with the low reduction in thickness were superior to the welding seams with the high reduction in thickness. The formation of the seam bead, which is symmetric or asymmetric subject to the notch root, respectively, played a minor role regarding the failure location, but had no influence on the failure time.

Due to the morphological changes of the medium-affected welding seams observed during the test period, several testing methods were used. In order to understand the reasons for failure and structural changes, light microscopy, scanning electron microscopy, infrared microscopy as well as thermoanalytical test methods were conducted.

One reason for the failure location on the overlap welding seam, which consists of two partial seams, are the local structural conditions - in addition to the distribution of stresses in the welding zone. The tested liners showed an inhomogeneous crystallinity and spherulite size distribution to be seen in the cross-section, which was due to material cooling which had taken place at the plant. Apart from the direct surface areas, crystallinity and spherulite size increase continuously in the cross section. The welding area is characterized by a fine-spherulitic structure. A coarse spherulitic structure entails a higher crystallinity in addition to an increase of tensile strength - compared to fine-spherulitic structures. Furthermore, the fine-spherulitic structure tends to absorb more media due to more amorphous components. The failure basically appeared together with a local softening at the jointing area of the welding seam and the base material.

During each test period by means of thermoanalytical measurements of the oxidation induction time showed a constant stabilizer loss was detected in the welding seam samples, which were microtomed in layers. This proved to

have a minor influence on the long-term stability compared to the parameter 'welding seam geometry'. By means of infrared microscopy methods, local decomposition processes of the polymer have been observed subject to the appearance of enlarged carbonyl bands. As a follow-up research project, the influence of a local degradation of the plastic on the long-term failure should be investigated.

With regard to the welding seam creep tests, planned subject to the pertinent rules and regulations of Germany, in a 2% Arkopal N100 wetting agent, it was found that the endurance period can be lengthened by five times. This was seen in the extrapolation of the determined creep curves when subjected to test liquids with components such as organic acids and phthalat, as can also be found in real leachates. The creep strength tests carried out in the wetting agent are thus not very significant for a realistic estimation of durability of the overlap welding seams on the landfill base, as they only reflect a worst-case scenario.

## Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen

Bildverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Stand der Kenntnisse.....	2
2.1	Grundlagen.....	2
2.2	Herstellung und struktureller Aufbau von Polyethylen .....	5
2.3	Deformationsbedingte versagenseinleitende Strukturveränderungen in Polyethylen.....	11
2.4	Spannungsrisssbildung .....	15
2.5	Zeitstandverhalten .....	22
2.6	Beständigkeit von Kunststoffdichtungsbahnen aus PE-HD unter Deponiebedingungen .....	29
2.6.1	Spannungen und Dehnungen .....	29
2.6.2	Temperatur .....	30
2.6.3	UV-Strahlung .....	31
2.6.4	Oxidation.....	31
2.6.5	Hydrolyse.....	33
2.6.6	Chemikalien .....	34
2.7	Sickerwasser .....	40
2.8	Klärungsbedarf in Hinblick auf die Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Schweißnähten von Deponiebasisabdichtungen aus PE-HD .....	43
3	Versuchsplanung und -durchführung .....	45
3.1	Vorgehensweise .....	45
3.2	Probenmaterial .....	46
3.3	Zeitstand-Zugprüfanlage .....	51
3.4	Zeitstand-Zugversuche.....	53
3.5	Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten.....	54
3.6	Ergebnisse der Zeitstand-Zugversuche.....	57
4	Fraktografische, morphologische und analytische Untersuchungen .....	62
4.1	Allgemeines .....	62
4.2	Visuelle Bruchflächenbetrachtung .....	64
4.3	Lichtmikroskopische Untersuchungen .....	65
4.3.1	Bruchflächenbetrachtung.....	65
4.3.2	Dünnschnittbetrachtung.....	70
4.3.3	Morphologische Untersuchungen .....	78

4.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	82
4.4.1	Bruchflächenbetrachtung.....	82
4.4.2	Morphologische Untersuchungen .....	96
4.5	Thermoanalytische Untersuchungen .....	106
4.5.1	Bestimmung der Oxidationsstabilität.....	107
4.5.2	Bestimmung der Kristallinität .....	113
4.6	Infrarot-Mikroskopie.....	116
5	Diskussion der Ergebnisse .....	123
6	Zusammenfassung .....	130
7	Literaturverzeichnis.....	133

## Anhang

## Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Erläuterung
$\gamma$	[mN/m]	Grenzflächenspannung
$\delta$	[J <sup>1/2</sup> / cm <sup>3/2</sup> ]	Löslichkeitsparameter
$\varepsilon$	[%]	Dehnung
$\varepsilon_{F\infty}$	[%]	Grenzdehnung
$\sigma$	[N/mm <sup>2</sup> ]	Spannung
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	[N/mm <sup>2</sup> ]	Hauptspannungen bei mehraxialer Beanspruchung
$\sigma$	[mN/m]	Oberflächenspannung
$\sigma_k$	[N/mm <sup>2</sup> ]	kritische äußere Spannung
$\sigma_t$	[N/mm <sup>2</sup> ]	Tangentialspannung
$\sigma_v$	[N/mm <sup>2</sup> ]	Vergleichsspannung
$a$	[mm]	Risslänge bzw. Partikeldurchmesser
$a_t$		Zeitverschiebungsfaktor
$b_{N1}$	[mm]	Breite der ersten Teilnaht einer Überlappschweißnaht
$b_{N2}$	[mm]	Breite der zweiten Teilnaht einer Überlappschweißnaht
$b_P$	[mm]	Breite des Prüfkanals einer Überlappschweißnaht
$c$	[%]	Konzentration
$d_a$	[mm]	Rohraußendurchmesser
$d_m$	[mm]	Mittlerer Rohrdurchmesser
$d_{N1}$	[mm]	Dicke der ersten Teilnaht
$d_{N2}$	[mm]	Dicke der zweiten Teilnaht
$d_o$	[mm]	Dicke der oberen Kunststoffdichtungsbahn
$d_u$	[mm]	Dicke der unteren Kunststoffdichtungsbahn
$E_0$	[J]	Aktivierungsenergie
$E_c$	[N/mm <sup>2</sup> ]	Kriechmodul
$f_{CR}$		Resistenzfaktor
FEM		Finite Element Methode
FT-IR-Spektroskopie		Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HS/GC-MS		Headspace/Gaschromatografie-Massenspektroskopie
IC		Ionenchromatografie
NM		Netzmittellösung
OIT		Oxidative Induction Time (Oxidations-Induktionszeit)
SEI		Secondary Electron Image (Sekundärelektronenbild)
SiWa		Sickerwasser
$s_f$	[mm]	Fügeweg
$T_g$	[K]	Glastemperatur
$t_{ref}$	[s]	Referenzzeit
WD	[mm]	Arbeitsabstand
WZ	[cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl
$x$		Diffusionsrichtungsordinate
$\Delta c$	[%]	Konzentrationsunterschied
$\lambda$	[m]	Wellenlänge

## Bildverzeichnis

Bild 1:	Reaktionsgleichung für die Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen [22] .....	5
Bild 2:	Kettenaufbau verschiedener Polyethylene.....	6
Bild 3:	Plättchenförmige, hexagonale Kristallite als Grundstruktur der Kristalllamellen des untersuchten Polyethylens [87] .....	7
Bild 4:	Kristalllamellen im grob-spärolithischen Gefüge des verwendeten Polyethylens .....	8
Bild 5:	Sphärolithische Überstrukturen des Polyethylens im grob-spärolithischen Gefüges des verwendeten Polyethylens .....	8
Bild 6:	Kristalline Elementarstrukturen: (a) Lamellenkeim [29] und (b) Büschel- oder Fransenkeim [30] .....	9
Bild 7:	Kristalllamelle; makromolekularer Einkristall [35] .....	10
Bild 8:	Feinstruktur von Faltenmizellen nach Elias [36]; amorphe Bereiche, die sich nicht parallel orientieren konnten und so zu Fehlstellen im kristallinen Gitter führen.....	10
Bild 9:	Modelle für nichtkristalline Bereiche bzw. interlamellare Verbindungsmoleküle zwischen den Kristalliten [41] .....	11
Bild 10:	Schema eines submikroskopischen Risses (R) in fibrillaren Bereichen teilkristalliner Thermoplaste nach Großkurth [44].....	13
Bild 11:	Schema der sphärolithischen Struktur teilkristalliner Polymerer mit Anreicherungsstellen von nichtkristallisationsfähigem Material an den Lamellen und Sphärolithen (links) und den bevorzugten Bruchwegen (rechts) [45, 46] .....	13
Bild 12:	Verformung sphärolithisch-lamellarer Strukturen .....	14
Bild 13:	Unterschied zwischen duktilem und sprödem Bruchversagen auf molekularer Ebene nach Lustiger und Rosenberg [52] .....	16
Bild 14:	Eindringen benetzender Flüssigkeiten in an Oberflächen befindlichen Fehlstellen in das polymere Gefüge nach Menges [87]. .....	18
Bild 15:	Im Rohrinnendruckversuch für Rohre aus PE-HD nach DIN 8075 bei unterschiedlichen Temperaturen ermitteltes Zeitstandverhalten .....	25
Bild 16:	Arrhenius-Darstellung der Zeitstandfestigkeit von PE-HD-Zugproben in 2%-iger wässriger Arkopal N 100-Netzmittellösung [67] .....	26
Bild 17:	Verschiebung der in Wasser gewonnenen Zeitstandkurve für PE-HD unter der Einwirkung von 30%-iger Salpetersäure bei einer Medientemperatur von 80°C zu kürzeren Zeiten [86].....	28
Bild 18:	Oxidationszyklus in Polyethylen nach Grassie and Scott [83].....	32

Bild 19:	Hexagonale Rußagglomerationen im Dichtungsbahnenwerkstoff Vestolen A3512R.....	33
Bild 20:	Schematische Darstellung der lebensdauerverkürzenden Einflüsse auf die Zeitstandfestigkeit durch die Einwirkung von Medien der Gruppen nach Koch et al. [90].....	36
Bild 21:	Geometrie einer nach Richtlinie DVS 2225-4 gefertigten Überlappschweißnaht mit Prüfkanal .....	47
Bild 22:	Übersichtsbild der beiden Teilnähte einer Schweißnaht der Serie S2; kaliumpermanganatisch geätzter Anschliff, lichtmikroskopische Aufnahme .....	49
Bild 23:	Übersichtsbild der beiden Teilnähte einer Schweißnaht der Serie S7; kaliumpermanganatisch geätzter Anschliff, lichtmikroskopische Aufnahme .....	50
Bild 24:	Schematische Darstellung der Prüfeinrichtung für den Zeitstand-Zugversuch nach DVS 2226-4, modifiziert für den Einsatz aggressiver Medien .....	51
Bild 25:	Ergebnisse der Zeitstand-Zugversuche an Probenserien S2 und S7 in den Prüfflüssigkeiten SiWa 1 und 2 sowie in Netzmittellösung bei Prüfspannungen von 4,0 und 5,5 N/mm <sup>2</sup> .. .....	59
Bild 26:	Zerlegung einer Überlappschweißnaht mit Prüfkanal in für mikroskopische und analytische Untersuchungen geeignete Probekörper .....	63
Bild 27:	In Prüfflüssigkeit SiWa 2 eingelagerte, nach 6,4 Monaten bei einer Prüfspannung von 4,0 N/mm <sup>2</sup> gerissene Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.23); beginnend am Schweißwulst ausgeprägter Spröbruch; zum Rand hin übergehend in duktilen Abriss.....	65
Bild 28:	Bruchfläche der Probe S2.23, Riss nach 1544 Stunden in SiWa 2, 4,0 N/mm <sup>2</sup> (SiWa 2 = SiWa 1+HNO <sub>3</sub> ).....	67
Bild 29:	Bruchfläche der Probe S2.22, Riss nach 1720 Stunden in SiWa 1, 4,0 N/mm <sup>2</sup> (SiWa 1).....	67
Bild 30:	Bruchfläche der Probe S2.54, Riss nach 2496 Stunden in SiWa 4, 4,0 N/mm <sup>2</sup> (SiWa 4 = SiWa 1+HNO <sub>3</sub> -Phthalat).....	67
Bild 31:	Bruchfläche der Probe S7.11, Riss nach 616 Stunden in SiWa 2, 5,5 N/mm <sup>2</sup> (SiWa 2 = SiWa 1+HNO <sub>3</sub> ).....	67
Bild 32:	Bruchfläche der Probe S2.04, Riss nach 728 Stunden in SiWa 1, 5,5 N/mm <sup>2</sup> (SiWa 1).....	67
Bild 33:	Bruchfläche der Probe S7.25, Riss nach 2400 Stunden in SiWa 3, 5,5 N/mm <sup>2</sup> (SiWa 3 = SiWa 1 – Phthalat) .....	67
Bild 34:	links: Lamellenverdrillung nach [27], nicht maßstäbliche Darstellung; meist sind die Lamellen 100-1000 nm breit und nur 10-20 nm dick. rechts: Im polarisierten Durchlicht malteserkreuzartig erscheinende Sphärolithstrukturen eines Polyethylens hoher Dichte. ....	70

Bild 35:	Über einen Zeitraum von 720 Stunden mit dem realen Sickerwasser der Deponie Braunschweig-Watenbüttel beaufschlagte Überlappschweißnähte der Schweißnahtserien S2 (links) und S7 (rechts) entnommene Dünnschnitte..	71
Bild 36:	Nach 728 Stunden in Prüfflüssigkeit SiWa 1 gerissene Schweißnaht der Serie S2. Dünnschnitt; polarisations-optische Aufnahme	72
Bild 37:	Nach 623 Stunden in Prüfflüssigkeit SiWa 2 gerissene Schweißnaht der Serie S2, Abriss unmittelbar am Schweißwulstbeginn. Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme	73
Bild 38:	wie Bild 37; Rissverlauf bis in den Schweißwulst hinein entlang einer dort ausgebildeten Schliere. Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme	73
Bild 39:	Nach 616 Stunden in Prüfflüssigkeit SiWa 2 gerissene Schweißnaht der Serie S7 (S7.11). Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme	74
Bild 40:	Schweißnahtserie S7; stereomikroskopische Aufnahmen links: kaliumpermanganatgeätzte Struktur im Übergangsbereich zum Schweißwulst rechts: Dünnschnitt einer in SiWa 2 gerissene Probe der Serie S7 (S7.54)	75
Bild 41:	Schweißnahtserie S2, stereomikroskopische Aufnahmen links: kaliumpermanganatgeätzte Struktur im Übergangsbereich zum Schweißwulst rechts: Dünnschnitt einer in SiWa 1 eingelagerten, gerissenen Probe der Serie S2 (S2.04)	75
Bild 42:	a) Verformungen der Dichtungsbahn und Rotation des Schweißnahtbereichs infolge Zugspannungen. b) Ein Versagen verschweißter Dichtungsbahnen tritt nach [107] häufig an der unteren Bahn auf.	76
Bild 43:	Schematische Darstellung einer symmetrisch ausgebildeten Überlappschweißnaht mit Zuordnungen zur grob- bzw. feinsphärolithischem Gefüge in den versagensrelevanten Bereichen der Teilnähte	77
Bild 44:	oben: Kaliumpermanganatisch geätzter Schweißnahtauschnitt einer Probe aus der Serie S2 unten: schematische Darstellung der Sphärolithgrößenverteilung der gleichen Probe	80
Bild 45:	links: nach 632 Stunden bei einer Prüfspannung von 5,5 N/mm <sup>2</sup> in SiWa 2 gerissene Schweißnaht der Serie S2 (S2.07). rechts: nach 2400 Stunden bei einer Prüfspannung von 4,0 N/mm <sup>2</sup> in SiWa 3 gerissene Schweißnaht der Serie S2 (S2.23)	81



Bild 46:	Der Rissausgang befindet sich unmittelbar am feinsphärolithisch ausgebildeten Schweißwulst; in diesem Fall weist der Bruch mehrere nebeneinanderliegende, muschelförmig ausgebildete Rissausgangszonen auf (Probe S2.08), raster-elektronenmikroskopische Aufnahme .....	85
Bild 47:	Um 90° gedrehte Detailaufnahme der in Bild 46 dargestellten Bruchfläche mit Bezeichnung der im Text erläuterten vier unterschiedlichen fraktografischen Ausbildungen (Probe S2.08). Der Pfeil kennzeichnet den Rissverlauf; raster-elektronenmikroskopische Aufnahme .....	86
Bild 48:	Detail der in Bild 47 dargestellten, spröden Bruchausgangszone (1) mit der für einen Sprödbbruch charakteristischen, kurzen Zipfelbildung; rasterelektronenmikroskopische Aufnahme .....	87
Bild 49:	Bruchausgangszone einer mit SiWa 1 und 5,5 N/mm <sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.05) (SiWa 1-S07.06-5,5 N/mm <sup>2</sup> ) .....	90
Bild 50:	wie Bild 49, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 1-S07.06-5,5 N/mm <sup>2</sup> ) .....	91
Bild 51:	Bruchausgangszone einer mit SiWa 2 und 5,5 N/mm <sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.09) (SiWa 2-S07.09-5,5 N/mm <sup>2</sup> ) .....	91
Bild 52:	wie Bild 51, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 2-S07.09-5,5 N/mm <sup>2</sup> ) .....	92
Bild 53:	Bruchausgangszone einer mit SiWa 3 und 5,5 N/mm <sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.18) (SiWa 3-S07.18-5,5 N/mm <sup>2</sup> ) .....	92
Bild 54:	wie Bild 53, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 3-S07.18-5,5 N/mm <sup>2</sup> ) .....	93
Bild 55:	Bruchausgangszone einer mit SiWa 1 und 4,0 N/mm <sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.26) (SiWa 1-S02.26-4,0 N/mm <sup>2</sup> ) .....	93
Bild 56:	wie Bild 55, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 1-S02.26-4,0 N/mm <sup>2</sup> ) .....	94
Bild 57:	Bruchausgangszone einer mit SiWa 2 und 4,0 N/mm <sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.23) (SiWa 2-S02.23-4,0 N/mm <sup>2</sup> ) .....	94
Bild 58:	wie Bild 57, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 2-S02.23-4,0 N/mm <sup>2</sup> ) .....	95

Bild 59:	Bruchausgangszone einer mit SiWa 4 und 4,0 N/mm <sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.57) (SiWa 4-S02.57-4,0 N/mm <sup>2</sup> ).....	95
Bild 60:	wie Bild 59, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 4-S02.57-4,0 N/mm <sup>2</sup> ).....	96
Bild 61:	Kaliumpermanganatätzung nach 1 h Ätzdauer bei Raumtemperatur rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Kippwinkel 30 Grad .....	98
Bild 62:	30-minütige Kaliumpermanganatätzung im Mischungsverhältnis 10 : 4 : 4 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O) in 0,7%-iger KMnO <sub>4</sub> – Lösung, Übergangsbereich Schmelze – Grundmaterial, Schweißnahtserie S11 .....	99
Bild 63:	2-stündige Kaliumpermanganatätzung im Mischungsverhältnis 10 : 4 : 4 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O) in 0,2%-iger KMnO <sub>4</sub> – Lösung, Übergangsbereich Schmelze (oben) – Grundmaterial (unten) mit senkrecht zur Trennlinie orientierten Strukturen, Schweißnahtserie S11 .....	100
Bild 64:	wie Bild 63, jedoch Übergangsbereich Schmelze (oben) – Grundmaterial (unten), Bereich ohne senkrecht zur Trennlinie orientierten Strukturen, Schweißnahtserie S11 .....	100
Bild 65:	Bruchausgangsbereich (weißer Pfeil) einer mit SiWa 1 beaufschlagten Probe der Serie S7 (S7.05, Standzeit 896 Stunden). Der Riss läuft von rechts aus dem feinsphärolithischen Gefüge der Schmelze nach links in das grobsphärolithische Gefüge der Kunststoffdichtungsbahn .....	101
Bild 66:	Bruchausgangsbereich (weißer Pfeil) einer mit SiWa 2 beaufschlagten Probe der Serie S7 (S7.10, Standzeit 816 Stunden) .....	102
Bild 67:	Bruchausgangsbereich (weißer Pfeil) einer in das SiWa 1 eingelagerten Probe der Serie S2 (S2.04, Standzeit 728 Stunden) .....	104
Bild 68:	Bestimmung der OIT an Polyethylen unter Luft und unter Sauerstoffatmosphäre [in 133]. .....	108
Bild 69:	Messungen der OIT über den Querschnitt einer Schweißnaht der Serie S2 (S02.24) .....	110
Bild 70:	Messungen der OIT über den Querschnitt einer Schweißnaht der Serie S7 (S07.37) .....	110
Bild 71:	Oberflächennahe, sich bis in 30 µm Tiefe erstreckende OIT-Werte in Abhängigkeit von der Einlagerungsdauer. Der erste mit 20 min gemessene Wert wurde an einer „unbelasteten“ Referenzprobe gleichen Materials ermittelt.....	111
Bild 72:	An nach 91, 127, 230 und 312 Tagen bei 60°C Medientemperatur im Zeitstand-Zugversuch belasteten Schweißnahtproben über den Kunststoffdichtungsbahnen-Querschnitt ermittelte OIT-Werte.....	112

Bild 73:	Kristallinität nach 1. und 2. Aufheizung im Querschnitt einer der Schweißnahtserie S2 entnommenen Probe mit bildhafter Zuordnung zum geätzten Querschnitt der Schweißnaht. ....	115
Bild 74:	Kristallinität nach 1. und 2. Aufheizung im Querschnitt einer der Schweißnahtserie S7 entnommenen Probe mit bildhafter Zuordnung zum geätzten Querschnitt der Schweißnaht. ....	115
Bild 75:	Kristallinität über den Verlauf der Einlagerungsdauer von 312 Tagen.....	116
Bild 76:	Ausschnitt zweier FT-IR-Spektren für ein unbelastetes Referenzmaterial und ein gealtertes Material; letzteres fällt durch vergrößerte Carbonylbande bei $1.720\text{ cm}^{-1}$ auf.....	118
Bild 77:	links: Carbonylbanden-Mapping eines IR-mikroskopisch aufgenommenen Anrissbereichs einer Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.05, Riss nach 784 Stunden) rechts: lichtmikroskopischer Bildausschnitt (nicht massstäblich) des oxidativ geschädigten Bruchbereichs; die zwischen den Darstellungen korrespondierenden Bereiche sind weiß umrandet.....	120
Bild 78:	Carbonylbanden-Mapping eines IR-mikroskopisch aufgenommenen Bruchbereichs einer im Zeitstand-Zugversuch im SiWa 1 gerissenen Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.05, Riss nach 896 Stunden).....	120
Bild 79:	Dem in Bild 78 dargestellten Mapping aus jeweils aus einem unbelasteten und einem oxidativ geschädigten Bereich entnommene FTIR-Spektren. Der geschädigte Bereich (rotes Spektrum) zeigt eine vergrößerte Carbonylbande. ....	121
Bild 80:	Carbonylbanden-Mapping eines FT-IR-mikroskopisch aufgenommenen Fügenahtbereichs aus der Serie S6 .....	122

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Oberflächenspannungen in den Zeitstand-Zugversuchen eingesetzter Medien sowie Vergleichswerte für Wasser, p-Xylol und 2%-ige wässrige Arkopal-Netzmittellösung bei 20°C und 60°C .....	17
Tabelle 2:	Löslichkeitsparameter $\delta$ der in den Prüfflüssigkeiten verwendeten Medien im Vergleich zu Polyethylen und zweier Kohlenwasserstoffe [86] .....	21
Tabelle 3:	Deponiespezifische Randbedingungen, materialspezifische Eigenschaften und mögliche Versagensmechanismen bei Kunststoffdichtungsbahnen [73, 74] .....	29
Tabelle 4:	Gruppen 1 bis 4 sowie Zuordnung zur NRW-Medienliste [88] einschließlich Angabe exemplarischer Medien und zugehöriger Versagensmechanismen .....	35
Tabelle 5:	Einfluss verschiedener Medien auf Polyethylen nach [86] .....	39
Tabelle 6:	Schweißparameter der für die Untersuchungen ausgewählten Schweißnähte der Serien S2 und S7. S6 wurde für thermoanalytische Referenzuntersuchungen herangezogen. ....	48
Tabelle 7:	Zusammensetzung der im Versuchsprogramm verwendeten Prüfflüssigkeiten SiWa 1 bis 5 .....	55
Tabelle 8:	Zeitabhängige Konzentration der mittels Ionenchromatografie nachweisbaren Hauptinhaltsstoffe in Prüfflüssigkeit SiWa1. In den Werten sind sowohl die Anteile der Säuren- als auch die ihrer Salze enthalten. ....	56
Tabelle 9:	Zeitabhängige Konzentration der mittels Ionenchromatografie nachweisbaren Hauptinhaltsstoffe in Prüfflüssigkeit SiWa2. In den Werten sind sowohl die Anteile der Säuren- als auch die ihrer Salze enthalten. ....	56
Tabelle 10:	Zeitabhängige Konzentration der mittels HS/GC-MS nachweisbaren Kohlenwasserstoffe in Prüfflüssigkeit SiWa 5 .....	56
Tabelle 11:	Standzeiten der Probenreihen S2 und S7 in Stunden in Abhängigkeit von Prüfspannung und Medium bei einer Medientemperatur von 60°C .....	58

## **Anhang**

- Bild A1: Extrapolation der Lebensdauer der Schweißnahtserie S7 bei Beaufschlagung mit 2%-iger wässriger Arkopal-Netzmittellösung und mit Prüfflüssigkeit SiWa 1 in Zeitstand-Diagramm
- Tabelle A1: Prüfflüssigkeiten gemäß NRW-Richtlinie [89]
- Tabelle A2: Empfehlung für Prüfflüssigkeiten des Arbeitskreises 11 "Geotechnik der Deponien und Altlasten -GDA" der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau [90]
- Tabelle A3: Werkstoffkenndaten der PE-Dichtungsbahn Vestolen A 3512 R
- Tabelle A4: Die Probenserien S1 bis S18 wurden unter Variation der Parameter Schweißgeschwindigkeit, Schweißtemperatur und Andruckkraft hergestellt.



## **1 Einleitung**

Kunststoffdichtungsbahnen aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) werden seit 1993 in der Bundesrepublik Deutschland auf Grundlage der TA Abfall [1] und TA Siedlungsabfall [2] in Kombination mit einer tonmineralischen Abdichtung für die Basisabdichtung und modifiziert auch für die Oberflächenabdichtung von Siedlungsabfalldeponien der Deponieklasse II eingebaut. Zahlreiche nationale und internationale Untersuchungen [3, 4, 5] bestätigen die hohe und langfristige Wirksamkeit dieses Abdichtungselements gegenüber den in Deponiekörpern anfallenden wassergefährdenden und gasförmigen Inhaltsstoffen.

Fachgerecht ausgeführte Schweißnähte in PE-HD-Produkten zeigen in den bei Überwachungsprüfungen üblichen Kurzzeitprüfungen insofern ein günstiges Verhalten, als sie nicht geringer belastbar sind als der Grundwerkstoff selbst und somit keine Schwachstellen darzustellen scheinen. Auf das Langzeitverhalten ist dies jedoch nicht ohne weiteres übertragbar: Einerseits kommt es beim thermischen Schweißen des Polyethylens zu erheblichen Gefügeveränderungen; andererseits wirken die einem chemischen Agens gleichkommenden Deponiesickerwässer bei zudem erhöhten Temperaturen langfristig auf Dichtungsbahn und Schweißnähte ein.

In Kombination mit dem beim Schweißen unvermeidlichen Entstehen von abkühlbedingten Eigenspannungen ist demzufolge zu erwarten, dass das Langzeitverhalten der Schweißnähte und der im umgebenden Grundwerkstoff durch Gefügeveränderungen gekennzeichneten Wärmeeinflusszonen ungünstig verändert wird, so dass die Schweißnähte aus dieser Sicht Schwachstellen in der Flächenabdichtung von Deponien darstellen. Darüber hinaus ist bei Kunststoffdichtungsbahnen in Deponiebasisabdichtungen mit dem Auftreten von Zugspannungen zu rechnen, u. a. verursacht durch auflastbedingte Setzungen oder Verformungen des Deponieuntergrundes, wie sie beispielsweise aufgrund von Austrocknungsprozessen in der tonmineralischen Abdichtung auftreten können [6].

Unter Würdigung dieses komplexen stofflichen und mechanischen Szenarios sind die derzeit nach den einschlägigen Regelwerken der Deponietechnik üblichen mechanisch-technologischen Prüfungen für eine hinreichend gesicherten Vorhersage des Langzeitverhaltens der Schweißnähte allein nicht ausreichend. Bisherige Untersuchungen an Fügenähten, wie sie u. a. von Bielefeld [7], Heitz et. al. [8] und Dötschel [9] durchgeführt wurden, haben reale, an der Deponiebasis vorherrschende Bedingungen, insbesondere den Einfluss von in Sickerwässern physikalisch und chemisch gleichzeitig wirkenden Inhaltsstoffen wenig berücksichtigt.

Über das rein prüftechnisch ermittelbare Zeitstandverhalten hinaus setzt sich die vorliegende Arbeit daher zum Ziel, Versagensmechanismen zugbeanspruchter Überlappschweißnähte von Kunststoffdichtungsbahnen aus PE-HD unter der Realität näher kommenden Randbedingungen mit besonderem Augenmerk auf die morphologischen Veränderungen, die auf der kombinierten Beanspruchung o. g. Effekte beruhen, zu erarbeiten.

## **2 Stand der Kenntnisse**

### **2.1 Grundlagen**

Die Erstellung der Abdichtung von Deponiebauwerken im Sinne eines Multibarrierenkonzepts wurde erstmalig in den 80er Jahren von Stief [10] angeregt. Diese Form der Abdichtung fand später als so genannte Kombinationsabdichtung Eingang in die Technischen Anleitungen Abfall [1] und Siedlungsabfall [2]. Darin wird für Deponien der Klasse II, also Siedlungsabfalldeponien, eine aus mindestens drei Lagen bestehende tonmineralische Schicht der Gesamtdicke von 75 cm und einer darauf im Pressverbund verlegten Kunststoffdichtungsbahn mit einer Mindestdicke von 2,5 mm vorgeschrieben.

Die Kombinationsabdichtung zeichnet sich durch ihre hohe Widerstandsfähigkeit gegen den Durchtritt flüssiger und gasförmiger Deponieinhaltsstoffe aus. PE-HD-Bahnen erweisen sich gegenüber anorganischen Flüssigkeiten als



praktisch dicht, gegenüber Schwermetallionen als ideal sperrend [11] und halten diese damit zuverlässig von der tonmineralischen Unterlage ab. Kohlenwasserstoffe erreichen hingegen in PE-HD erhebliche Permeationsraten, was von August et al. [12, 13] anhand von Permeationsversuchen mit einem flüssigen Gemisch aus neun unterschiedlichen, in Deponien verschiedentlich angetroffenen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen wurde; hier greift dann das Multibarrierenkonzept, indem die tonmineralische Lage die durch die PE-HD-Bahn hindurch tretenden organischen Substrate am Weitertransport hindert oder zumindest so stark behindert, dass unter dem Strich kein signifikanter Durchtritt durch die Kombinationsabdichtung stattfindet.

Über die tatsächliche Zusammensetzung anfallender flüssiger Mediengemische in Siedlungs- und Sonderabfalldeponien geben Sickerwasseranalysen Aufschluss. So konnten Inhaltsstoffe wie organische Säuren (z.B. Essigsäure und Propionsäure), Phenole (z.B. Chlor- und Alkylphenole), Kohlenwasserstoffe der Gruppe der LCKW (z.B. Dichlormethan, Trichlormethan) und der Gruppe der BTX (Benzol, Toluol, Xylol) sowie Phthalate (Dimethyl-, Dibutylphthalate) [14, 15, 16, 17] in je nach Deponie unterschiedlicher Zusammensetzung und Konzentration nachgewiesen werden.

Der Kombinationsabdichtung obliegt folglich die Aufgabe, über einen langen Zeitraum von mehreren Jahrhunderten [18] und damit weit über die derzeit rechtlich vorgeschriebene Nachsorgephase von mindestens 30 Jahren [19] hinaus die komplex zusammengesetzten Sickerwasserinhaltsstoffe am Austritt aus der Deponie zu hindern.

Vor diesem Hintergrund sind werkstoffspezifische Anforderungen an das Abdichtungssystem zu stellen, die bezüglich der Kunststoffdichtungsbahn in der von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) herausgegebenen „Richtlinie für die Zulassung von Kunststoffdichtungsbahnen für die Abdichtung von Deponien und Altlasten“ [20] festgelegt sind. Neben mechanischen Anforderungen werden in dieser Richtlinie Anforderungen an die Beständigkeit, das Langzeitverhalten, das Permeationsverhalten der Kohlenwasserstoffe Trichlorethylen und Aceton und an die Oxidationsstabilität gestellt. Die Anforderungen betreffen die Beständigkeit gegen Chemikalien, Spannungs-

rissbildung, thermisch oxidativen Abbau an Luft und das Langzeitverhalten bei kombinierter Beanspruchung. Des Weiteren werden Anforderungen an die Schweißeigenschaft der Formmassen dahingehend gestellt, dass die Standzeit von mit Heizkeilschweißmaschinen hergestellten Überlappnähten im Optimum der Schweißparameterwahl bei in Anlehnung an die Richtlinien DVS R 2203-4 und DVS R 2226-3 des Deutschen Verbandes für Schweißtechnik durchgeführten Zeitstand-Schälversuchen mindestens 35 h betragen muss.

Anforderungen an die Ausführung der Verlegung und Verschweißung sind in der DVS-Richtlinie 2225 Teile 1 bis 4 spezifiziert, wobei Teil 4 detaillierte Vorgaben für das Schweißen von Dichtungsbahnen aus Polyethylen für die Abdichtung von Deponien und Altlasten macht. Die werkseitig zu Rollen aufgewickelten, auf die Baustelle gelieferten Dichtungsbahnen werden auf dem ebenen tonmineralischen Planum entrollt und derart überlappt verlegt, dass eine Fügung erfolgen kann.

In der Regel werden Überlappnähte mit Prüfkanal hergestellt. Ein im Überlappbereich zwischen den Bahnen geführter Heizkeil einer motorisch angetriebenen Schweißmaschine plastifiziert aufgrund seiner Kontaktflächenprofilierung zwei schmale, mindestens 15 mm breite Teilbereiche und fügt sie anschließend unter Druckaufbringung zu zwei Teilnähten mit einem dazwischen angeordneten Prüfkanal. Dieser ermöglicht mittels der in der Richtlinie DVS 2225 Teil 4 [21] beschriebenen Druckluftprüfung eine rein qualitative Überprüfung der Dichtheit der Schweißnaht unter definierter mechanischer Beanspruchung auf der Baustelle. Daraus lassen sich Hinweise auf den Erfolg der Fügung ableiten. Es können jedoch keine spezifischen Aussagen zur langzeitigen Festigkeit der Schweißverbindung getroffen werden. Die Schweißnaht unterscheidet sich von dem als Grundmaterial bezeichneten unbeeinflussten Bereich der Kunststoffdichtungsbahn dadurch, dass der Werkstoff durch die Fügung thermisch bedingte Strukturveränderungen erfahren hat und zudem durch die geometrische Formgebung bei anliegender äußerer Last mechanisch höher beansprucht ist.

Zur Sicherstellung einer hochwertigen und dauerhaften Abdichtung schreibt die TA Siedlungsabfall einen Qualitätssicherungsplan nach DIN 55350 vor. Dieser

subsumiert direkt oder indirekt die Einhaltung qualitätssichernder Maßnahmen vom Rohstoff bis zur endgültigen Abdichtung, die in den jeweiligen Richtlinien der BAM verankert sind. Sie regeln die Anforderungen an die Herstellung der Dichtungsbahnen, an die für die Verlegung und Fügung autorisierten Fachbetriebe sowie an die im Einvernehmen mit der zuständigen Behörde einzusetzende Fremdprüfung durch unabhängige Dritte.

## 2.2 Herstellung und struktureller Aufbau von Polyethylen

Polyethylen (PE) ist ein teilkristalliner Thermoplast, der gemäß der in Bild 1 dargestellten Reaktionsgleichung durch Polymerisation aus dem bei Raumtemperatur gasförmigen Kohlenwasserstoff Ethylen gewonnen wird.

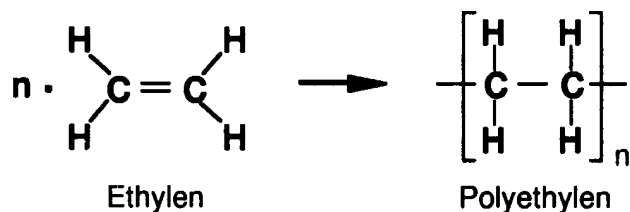


Bild 1: Reaktionsgleichung für die Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen [22]

Die Herstellungsverfahren werden nach Niederdruck- und Hochdruckpolymerisation unterschieden. Die Niederdruckpolymerisation ist durch den Einsatz spezieller Katalysatoren sowohl bei geringen Drücken von 1 bis 20 bar und Temperaturen von 20 bis 150°C (Ziegler-Verfahren) als auch bei Drücken von 30 bis 40 bar und Temperaturen von 85 bis 180°C (Phillips-Verfahren) möglich. Es entstehen lineare Polyethylene wie PE-HD mit kurzen Seitenketten, wenigen Verzweigungen und hoher Dichte sowie lineares Polyethylen niedriger Dichte (PE-LLD = Polyethylen - linear low density) mit vielen kurzen Seitenketten und geringer Dichte. Die Hochdruckpolymerisation arbeitet bei Drücken von 1000 bis 3000 bar und Temperaturen von 80 bis 300°C. Hierbei bilden sich vorwiegend verzweigte Makromoleküle mit Langkettenverzweigungen vom Typ eines Polyethylens niedriger Dichte (PE-LD) (Bild 2).

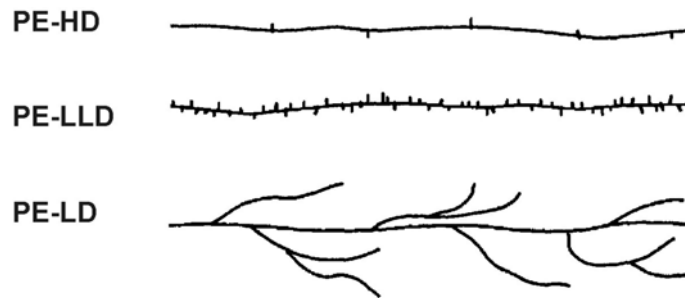


Bild 2: Kettenaufbau verschiedener Polyethylene

Die in den Versuchen verwendeten Kunststoffdichtungsbahnen bestehen aus PE-HD mit einer Dichte von  $0,944 \text{ g/cm}^3$ . Aufgrund seines räumlich sehr regelmäßigen molekularen Aufbaus ist PE-HD zur Kristallisation befähigt.

Während die Kristallgitterplätze atomarer und niedermolekularer Stoffe durch Atome bzw. Einzelmoleküle besetzt werden und damit hinsichtlich der Einzelindividuen beliebig austauschbar sind, nehmen bei teilkristallinen Hochpolymeren Makromolekülsegmente die Kristallgitterplätze ein [23]. Als Folge der durch die Kettenbildung gegebenen Nachbarschaftsbeziehungen verbleibt Teilen der Makromoleküle im Verlauf der Abkühlung keine hinreichende Zeit zur Anordnung auf den Kristallgitterplätzen, andere Segmente haben aufgrund ihrer zufälligen lokalen Positionierung keine Möglichkeit hierzu. Insofern können makromolekulare Stoffe, zu denen die Polymerwerkstoffe zählen, grundsätzlich nur teilweise kristallisieren. Die Anzahl der Kristallite kann durch Zugabe von Keimbildnern erhöht werden. Der Anteil an kristalliner Substanz zur Gesamtsubstanz wird als Kristallinität oder als Kristallisationsgrad bezeichnet. Für PE-HD liegt er – je nach Abkühlungsbedingungen bei der Herstellung und Keimbildnerzugabe – typischerweise zwischen 40 und 60 M.-%.

Unterschiedlich ist auch die Form der Bindung zwischen den einzelnen Atomen [24]: So sind für die metallische Bindung elektrostatische Kräfte zwischen Elektronengas und den positiv geladenen Atomrümpfen kennzeichnend und für nichtmetallische anorganische Stoffe die Aufeinanderfolge jeweils eines positiv geladenen Kations auf ein negativ geladenes Anion. Bei den Polymerwerkstoffen unterscheidet man zwischen den Bindungen innerhalb der Molekülketten, die aus Hauptvalenzbindungen, also chemischen Bindungen bestehen,

und den zwischenmolekularen Bindungen, auch als Nebenvalenzbindung oder physikalische Bindungen bezeichnet. Bei letzteren handelt es sich um die wesentlich schwächeren Bindungskräfte in Form so genannter Dispersions- oder van der Waals-Kräfte, deren Kräfte unter 10 kJ/mol liegen [4, 25]. Bei einer C-C-Hauptvalenzbindung beträgt die Valenzbindungskraft 420 kJ/mol und bei einer C-H-Bindung 340 kJ/mol [26]. In Festigkeiten ausgedrückt bedeutet das für die Hauptvalenzbindung  $1,4 \times 10^4$  bis  $1,4 \times 10^9$  N/mm<sup>2</sup> und für die Nebenvalenzbindung ca. 450 N/mm<sup>2</sup>.

Die kristallinen Überstrukturen des untersuchten Polyethylens sind durch polyederförmige, sphärolithische Struktureinheiten geprägt.

Sphärolithe entstehen aus bei der Erstarrung aus der Schmelze radial an einen Kristallisationskeim segmentweise angelagerte Lamellenpakete [27], die sich bei gleichmäßiger Abkühlung nach allen Seiten mit linearer Wachstumsgeschwindigkeit vom Keim aus mit zunächst kugelförmiger Wachstumsfront ausbreiten [28] bis benachbarte Sphärolithe aneinander stoßen und sich dann die typischen polygonen Korngrenzen bilden. Im Falle gerichteter Erstarrungen – also bei einseitiger Wärmeabfuhr – entarten die Überstrukturen zu Stengelkristallen – auch Dendrite – genannt.

Der erläuterte strukturelle Aufbau des teilkristallinen Thermoplasten Polyethylen ist in Bild 3 schematisch wiedergegeben.

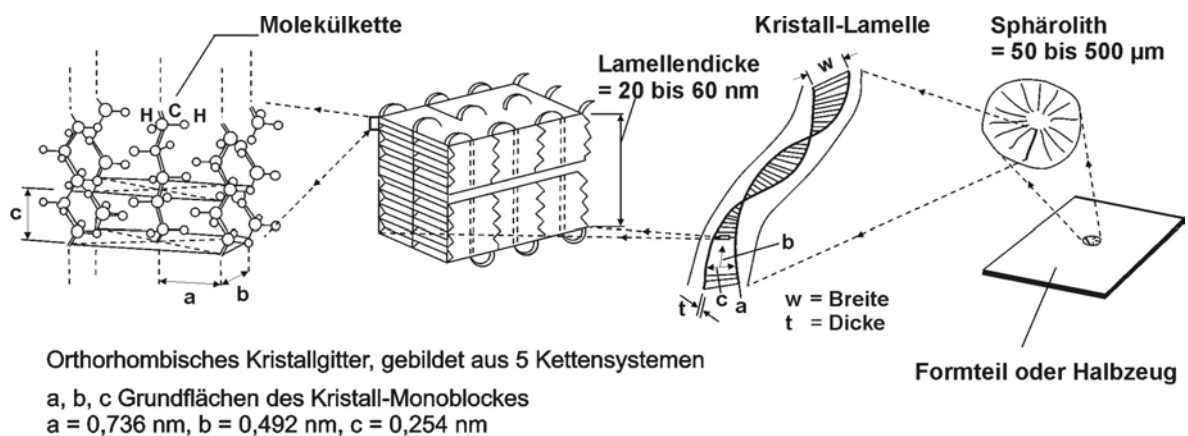


Bild 3: Plättchenförmige, hexagonale Kristallite als Grundstruktur der Kristalllamellen des untersuchten Polyethylens [87]

Mikrostrukturdetails wie lamellare und sphärolithische Strukturen des in den Untersuchungen verwendeten Polyethylens verdeutlichen, soweit mikroskopisch auflösbar, exemplarisch die Bilder 4 und 5.

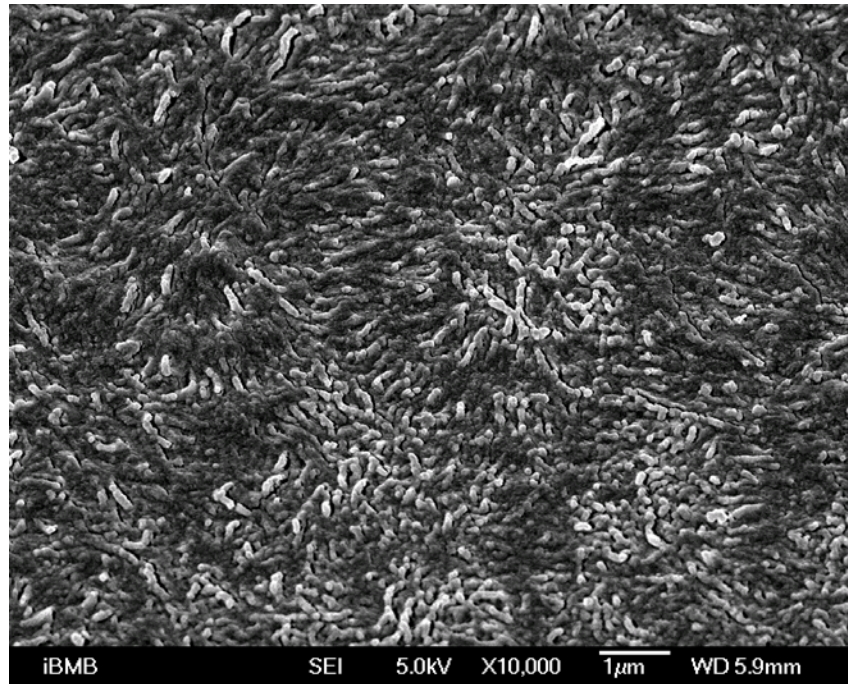


Bild 4: Kristalllamellen im grob-sphärolithischen Gefüge des verwendeten Polyethylens

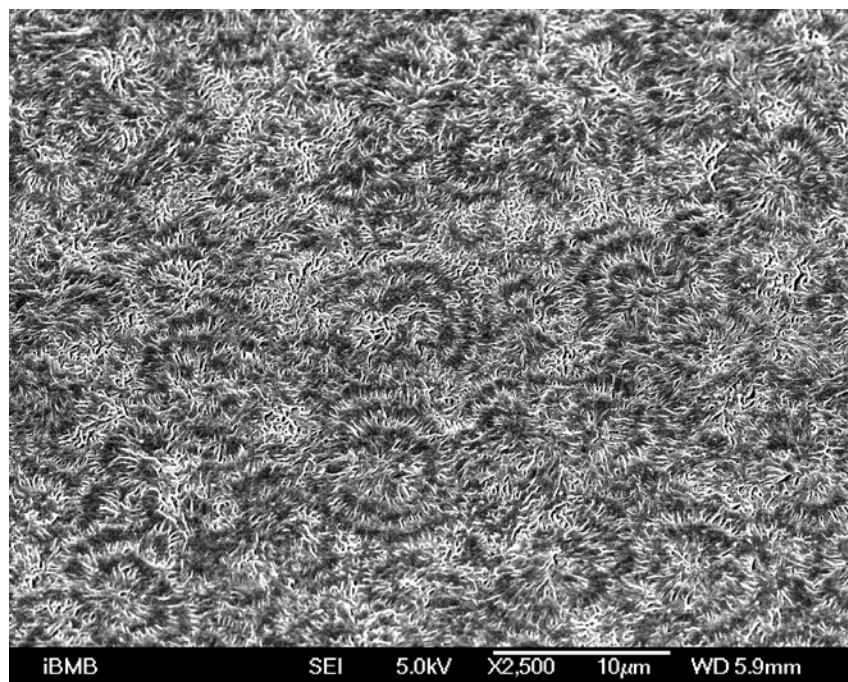


Bild 5: Sphärolithische Überstrukturen des Polyethylens im grob-sphärolithischen Gefüges des verwendeten Polyethylens



Im Falle der homogenen Keimbildung, die im Gegensatz zur heterogenen Keimbildung nicht auf keimbildende Additive angewiesen ist, können nach Ehrenstein [29] die 15 bis 100 nm dicken Keime durch Parallellagerung von Polymerketten in Form von Lamellenkeimen bzw. Faltungsblöcken (Bild 6a) oder nach Kämpf [30] als garbenförmige Büschelkeime (Bild 6b), an den Enden auseinander gespreizte Büschel von Einkristalllamellen ausgebildet sein. Letztere Form führt nach [31] seltener zur Keimbildung.

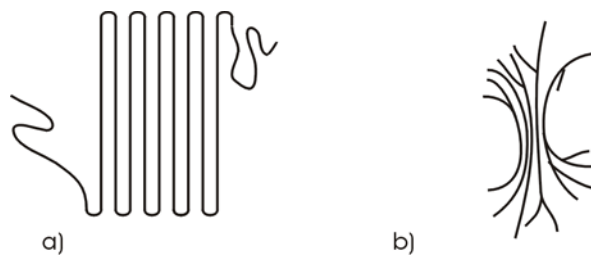


Bild 6: Kristalline Elementarstrukturen: (a) Lamellenkeim [29] und (b) Büschel- oder Fransenkeim [30]

Die Kinetik der Sphärolithbildung ist neben der Anzahl vorhandener Keime vor allem von Intensität und Richtung des Temperaturgefälles abhängig [32]. Die Sphärolithdurchmesser können je nach Randbedingungen zwischen 0,1 bis 1 mm [29] erreichen.

Die Molekülketten in den kristallinen Bereichen sind tangential, also senkrecht zur radialen Wachstumsrichtung orientiert und zeichnen sich dort durch eine vergleichsweise hohe Ordnung der Polymerketten in Form einer Parallellagerung und damit Anstreben dichtester Packungen aus. Auf diese Weise kann ein Zustand minimaler freier Enthalpie erzielt werden. Die zwischen den Faltungsstellen (Schleifen) liegenden parallelen Abschnitte bilden das Kristallgitter. Es entstehen plattenförmige Polymerkristalle einheitlicher Dicke, die als Kristalllamellen bezeichnet werden. Die endgültige Lamellendicke wird durch die kritische Keimlänge vorgegeben, die nur von der Stärke der Unterkühlung, der Abkühlgeschwindigkeit [33], aber nicht von der Kristallisationstemperatur abhängt [34]. Sie liegt zwischen 10 und 100 nm [34, 35]. Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze nimmt die kritische Keimlänge ab. Es entstehen

viele kleine wachstumsfähige Polymereinkristalle, die unter Kettenfaltung kristallisieren.

Unter guten Kristallisationsbedingungen ist das Wachstum der Lamellen an den Faltenflächen senkrecht zur Richtung der Molekülketten energetisch begünstigt und nahezu unbegrenzt (Bild 7, Stelle F), während das Wachstum an den Kettenflächen (Bild 7, Stelle K) wegen der Unregelmäßigkeiten in der Faltenbildung stark erschwert und in Kettenrichtung wegen der Faltungsbögen nicht ohne weiteres möglich ist.

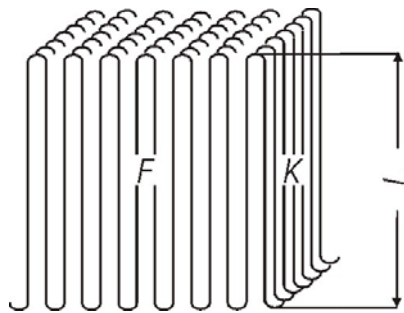


Bild 7: Kristalllamelle; makromolekularer Einkristall [35]

Wie bei den Metallen kommt es bei den Polymeren ebenfalls zu Gitterfehlern, also zu Fehlstellen im kristallinen Gitter. Diese treten z.B. in Form von eingebauten Kettenenden, -verzweigungen, -verknotungen auf. Zusätzlich entstehen auf und zwischen den Lamellenoberflächen amorphe Bereiche durch Kettensegmente, die sich aus zeitlichen und/oder räumlichen Gründen nicht parallel anlagern konnten. Dies sind, wie in Bild 8 dargestellt, z.B. Schleifen (F, L), adsorbierte Ketten (A), freiliegende Kettenenden, die nur an einer Seite in eine Lamelle eingebaut sind (C, E) oder Kettensegmente von Ketten, die in zwei Lamellen eingebaut sind (B).

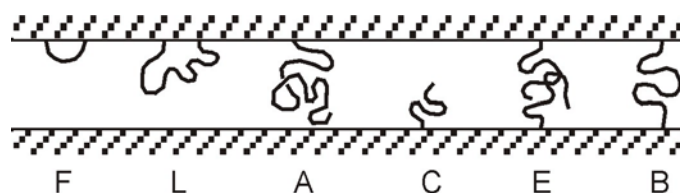


Bild 8: Feinstruktur von Faltenmizellen nach Elias [36]; amorphe Bereiche, die sich nicht parallel orientieren konnten und so zu Fehlstellen im kristallinen Gitter führen.



Je nach Verzweigungsgrad des Polyethylens wird das parallele Anlagern der Molekülketten erschwert und damit der Kristallisationsgrad beeinflusst. Während das PE-LD durch 20 bis 40 Langkettenverzweigungen pro 1.000 C-Atome und einen damit einhergehenden Kristallisationsgrad von 40 bis 55% geprägt ist, zeichnet sich das PE-HD mit seinem Kristallisationsgrad von 70 bis 75% durch sehr wenige, kurze Seitenketten von etwa 1 bis 10 pro 1.000 C-Atome aus [29].

Zwischen den radial verlaufenden Lamellenpaketen, die sich nach außen hin mehr und mehr verzweigen, um die dortigen Zwischenräume auszufüllen, existieren amorphe Zwischenbereiche, in denen interlamellare Verbindungsmoleküle (Bild 9) für einen Zusammenhalt der kristallinen Aggregate sorgen. Die im Englischen als "tie-molecules" (Brückenmoleküle, Verbindungsmoleküle) bezeichneten Molekülketten sind Ketten, Kettenteile, oder -bündel, die von einer Lamelle zur anderen laufen [37]. Sie konzentrieren bzw. verteilen die einwirkenden Kräfte über den Werkstoff und bestimmen somit maßgeblich die Festigkeit des Materials [38, 39, 40].

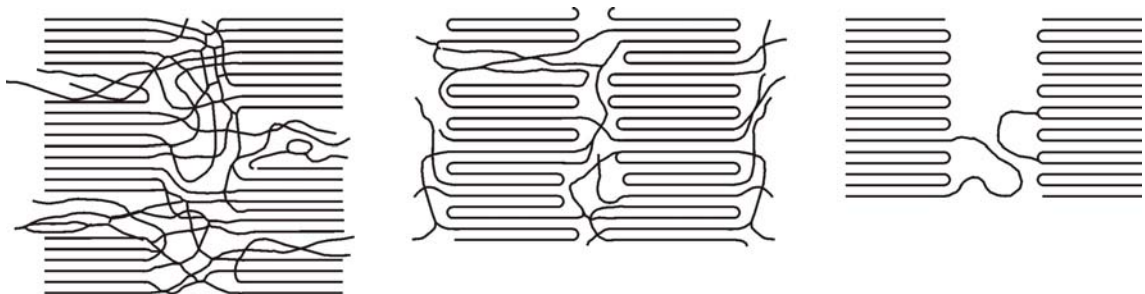


Bild 9: Modelle für nichtkristalline Bereiche bzw. interlamellare Verbindungsmoleküle zwischen den Kristalliten [41]

### 2.3 Deformationsbedingte versagenseinleitende Strukturveränderungen in Polyethylen

Mechanisch, thermisch und chemisch belastete Schweißnahtprobekörper aus PE-HD-Dichtungsbahnen zeigen im Zeitstand-Zugversuch je nach mechanischer Last Deformationen, die entweder über Spannungskonzentrationen an Defekten wie Kerben, Rissen oder Inhomogenitäten zum Sprödbbruch oder zu weiterer plastischer Verformung mit abschließendem Zähbruch führen.

Bei amorphen Polymeren tritt unter Belastung in der Oberfläche an Fehlstellen mit hoher Spannungskonzentration örtliches Fließen des Materials auf. Durch das Eindringen von Medium wird die Glasübergangstemperatur herabgesetzt, wodurch Fließvorgänge im Mikrobereich erleichtert werden. Im Gegensatz dazu kommt es bei kristallinen Polymeren unter Zugspannung zu einer Aufweitung der zahlreich in Form von Mikro- oder Submikrorissen in der übermolekularen Struktur vorhandenen Fehlstellen, zu verstärktem Eindringen aggressiver Medien und damit zu einer Erniedrigung der spezifischen Bruchenergie [42, 43].

Da die thermoanalytisch nachgewiesene Glasktemperatur  $T_g$  des untersuchten PE-HD bei rd.  $-70^\circ\text{C}$  liegt, findet die praktische Anwendung üblicherweise deutlich oberhalb der Glasktemperatur statt, also in einem Temperaturbereich, in dem das teilkristalline Material ein zähes Werkstoffverhalten aufweist. Verformungen werden deshalb zunächst von den amorphen Zwischenbereichen aufgenommen, bevor kristalline Anteile in den Deformationsprozess einbezogen werden. Die inhomogenen plastischen Verformungen im Werkstoff führen zu mikroskopisch und makroskopisch begrenzter plastischer Deformation, die sich in lokalem Fließen, der Bildung von Scherbändern oder Crazes äußern – letztere sind auch unter den Begriffen Spannungsriss, Fließzone und Mikroreckzone bekannt. Je nach Belastungshöhe können Sprödbbruchverhalten wie auch semiduktile bis hin zu rein duktilen Bruchformen auftreten.

Nach Großkurth [44] übernehmen die aus gestreckten und nicht gestreckten Verbindungsmolekülen, Kettenrückfaltungen sowie Kettenenden zusammengesetzten amorphen Zwischenschichten nahezu die gesamte makroskopisch messbare Verformung, da die Steifigkeit innerhalb der Kristalllamellen weit höher liegt, als in den interlamellaren Schichten. Die plastische Dehnung der kristallinen Bereiche ist gegenüber derjenigen der amorphen Schichten vernachlässigbar. Bei Überschreiten der zulässigen Spannungen reißen zunächst die gestreckten Verbindungsmoleküle und weitere dehnen sich bis zur Verstreckung. Auf diese Weise entstehen submikroskopische Risse, die sich zu Mikrorissen der in Bild 10 schematisch dargestellten Art ausweiten.

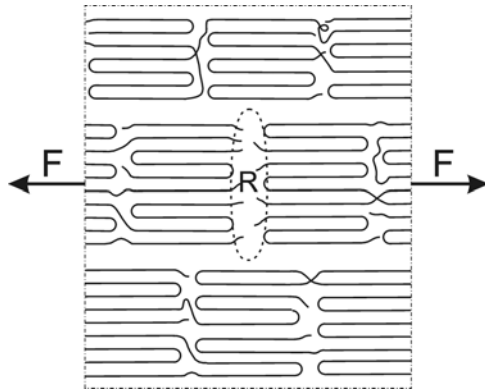


Bild 10: Schema eines submikroskopischen Risses (R) in fibrillaren Bereichen teilkristalliner Thermoplaste nach Großkurth [44]

Neben Rissbildung in der intersphärolithischen, amorphen Phase sind, wie in Bild 11 dargestellt, auch Schädigungen an inter- wie auch intralamellaren Schwachstellen der Sphärolithe denkbar [44, 45, 46]. Bruchverläufe treten deshalb bevorzugt an Sphärolithgrenzen, transsphärolithisch-interlamellar (radial) und/oder transsphärolithisch-translamellar auf. Ursache sind an den Grenzflächen der Sphärolithe als Defekte wirksame, ausgeschiedene, nicht kristallisationsfähige oder niedermolekulare Molekülanteile bzw. Kettenenden, Verzweigungen und Fremdmaterial.

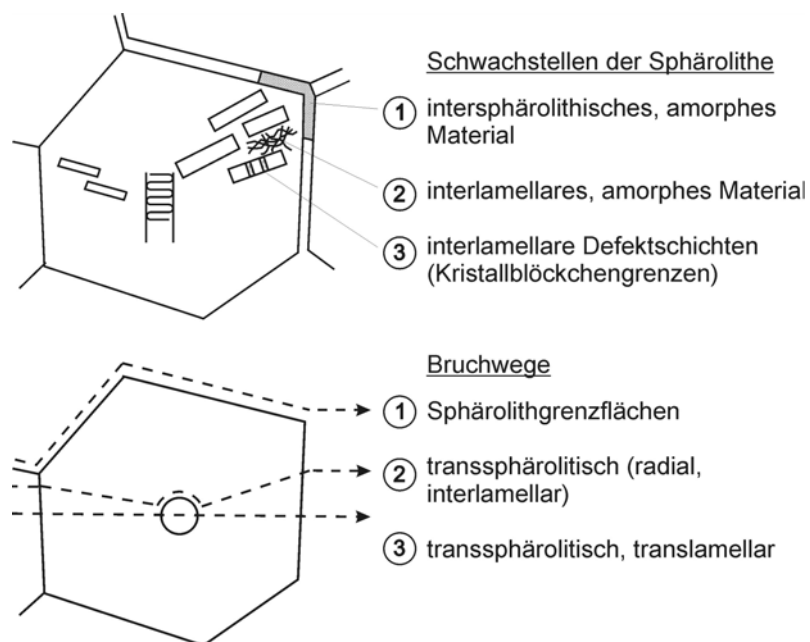
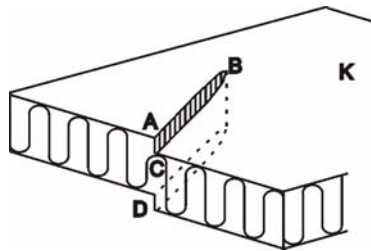


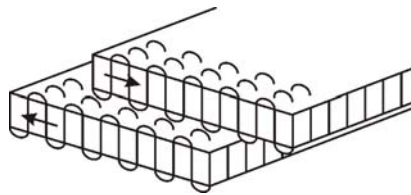
Bild 11: Schema der sphärolithischen Struktur teilkristalliner Polymerer mit Anreicherungsstellen von nichtkristallisationsfähigem Material an den Lamellen und Sphärolithen (links) und den bevorzugten Bruchwegen (rechts) [45, 46]

Nehmen sphärolithische Strukturen Verformungen auf, werden Kristallitverbände (Bild 12a) oder Moleküle (Bild 12b) durch gegenseitiges Abscheren zerstört, oder es erfolgt ein Herausspulen der Moleküle (Bild 12c) aus dem Kristallverband.

a) Gegenseitiges Abscheren der Kristalle [47]



b) Abscheren der Moleküle in den Kristallen [48]



c) Herausspulen der Moleküle aus dem Kristallverband, ebene Darstellung [49]

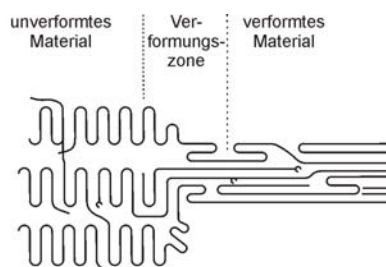


Bild 12: Verformung sphärolithisch-lamellarer Strukturen

Nach [50] dominiert das in Bild 12 c skizzierte Herausspulen der Moleküle aus dem Kristallverband, weshalb zumeist eine Einschnürzone und hohe Bruchdehnungen bei der Verformung zu beobachten sind.

## 2.4 Spannungsrissbildung

Über die rein deformationsbedingten, versagenseinleitenden mikrostrukturellen Veränderungen hinaus tritt im Falle des Vorhandenseins von Zugspannungen bei Kontaktierung mit einem geeigneten chemischen Agens [25] die so genannte Spannungsrissbildung auf, von der in verstärktem Maße die amorphen Thermoplaste betroffen sind, von der aber die teilkristallinen Thermoplaste, auch Polyethylen hoher Dichte, nicht gänzlich frei sind. Insbesondere oberflächenaktive Medien begünstigen das Auftreten dieser Defektstrukturen, wobei Fehlstellen in der Oberfläche die Wirkungsweise als Folge des erleichterten Eindringens solcher Agenzien verstärken.

Neben der in Abschnitt 4.4.1 phänomenologischen Beschreibung der Rissbildung und des Risswachstums wird auf mikroskopischer Ebene dem Verhalten der so genannten Brückenmoleküle (tie-molecules) besondere Bedeutung beigemessen. Diese verbinden nach Koerner et al. [51] die kristallinen Bereiche zu zusammenhängenden Struktureinheiten. Die Spannungsrissbeständigkeit nimmt mit zunehmender Dichte und Kristallinität ab. Denn erhöht sich die Dichte, vermindert sich der Anteil amorphen Materials und damit auch die Anzahl der Brückenmoleküle. Darüber hinaus steigt mit zunehmendem Molekulargewicht des Polyethylens die Widerstandsfähigkeit gegen die Spannungsrissbildung.

Bild 13 erläutert den Unterschied zwischen duktilem und sprödem Versagensmechanismus an teilkristallinen Kunststoffen nach Lustiger und Rosenberg [52].

Der grundsätzliche Unterschied zwischen sprödem und duktilem Bruch besteht demnach darin, dass bei letzterem Brückenmoleküle erhalten bleiben und so zum Herausspulen kristalliner Bereiche beitragen, die sich dann zu Fibrillen umformen, während bei der Einleitung des spröden Bruchs durch Spannungsrissbildung die kristallinen Strukturen erhalten bleiben und die Brückenmoleküle je nach innerem Widerstand durch die Anziehungskräfte der Moleküle aus dem Kristallverband entschlaucht und herausgezogen werden. Zudem können Ketten-spaltung, Kettenabbau und die Extraktion von Komponenten zur Spannungsrissbildung beitragen.

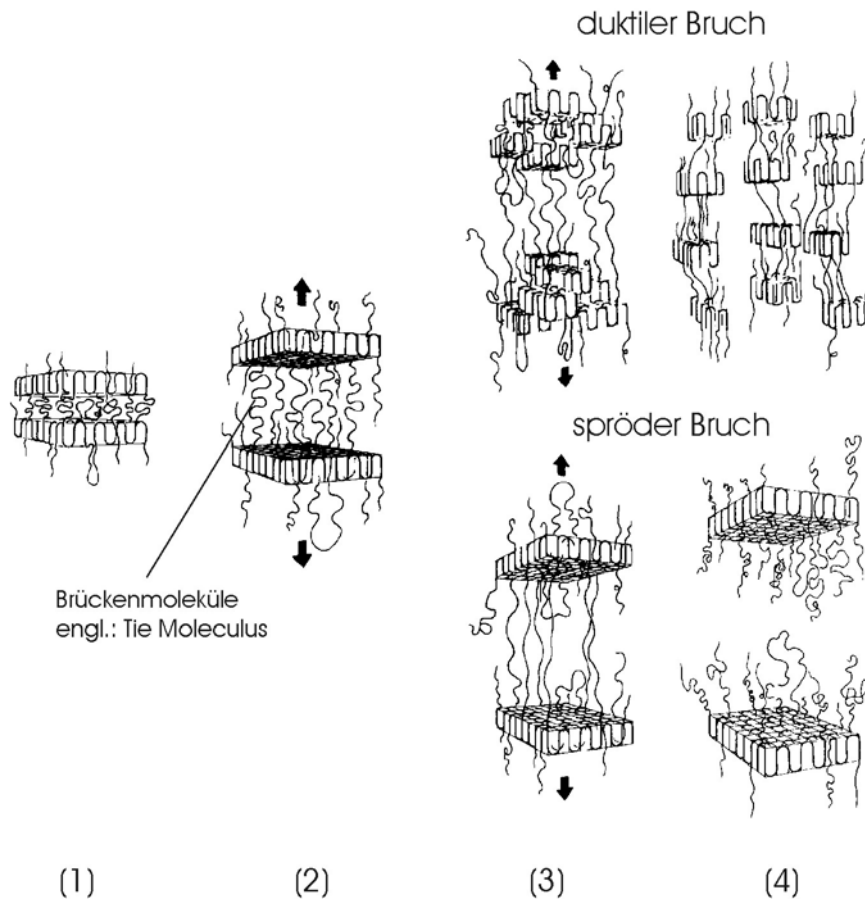


Bild 13: Unterschied zwischen duktilem und sprödem Bruchversagen auf molekularer Ebene nach Lustiger und Rosenberg [52].

- (1) Unverformter Ausgangszustand; Brückenmoleküle verbinden geordnete Kristalllamellen
- (2) Zugspannung weitet das Gefüge auf
- (3) duktiler Bruch: Brückenmoleküle nehmen Spannungen auf und Kristalllamellen beginnen aufzubrechen
- spröder Bruch: Brückenmoleküle nehmen Spannungen auf
- (4) duktiler Bruch: Strukturumlagerung zu langgezogenen Fibrillen
- spröder Bruch: Brückenmoleküle werden aus ihrer Verankerung abrupt herausgerissen; kristalline Bereiche bleiben intakt

In welchem Ausmaß ein Medium mit dem Polymeren in Wechselwirkung tritt, hängt zunächst von seiner Benetzungsfähigkeit ab. Zur Charakterisierung der Benetzungseigenschaften der in den Versuchen verwendeten und als SiWa 1 bis 4 bezeichneten, im Abschnitt 3.5 näher beschriebenen Prüfflüssigkeiten wurden die Oberflächenspannungen bestimmt: Sie sind in Tabelle 1 für 20° und 60°C in absteigender Reihenfolge der Werte angeführt. Zum Vergleich sind die Werte für Wasser, p-Xylol und Arkopal mit angegeben.


Medium	Oberflächenspannung $\sigma$ [mN/m]		Abnahme von $\sigma$
	T = 20°C	T = 60°C	
Wasser	72,7	65,8	
Salpetersäure	57,3	51,7	
NaOH	50,4	47,8	
Ameisensäure	39,0	33,1	
Dibutylphthalat	33,4	30,1	
Nonylphenolpolyglykoether (Arkopal N100) als 2%-ige wässrige Netzmittellösung	32,7	29,1	
Toloul	29,1	24,9	
p-Xylol	28,5	24,5	
Essigsäure	27,5	23,9	
Propionsäure	26,5	22,6	
SiWa 1 (Prüfflüssigkeit 1)	37,3	38,6	
SiWa 2 (Prüfflüssigkeit 2)	37,6	38,0	
SiWa 3 (Prüfflüssigkeit 3)	38,2	38,6	
SiWa 4 (Prüfflüssigkeit 4)	38,6	39,3	

Tabelle 1: Oberflächenspannungen in den Zeitstand-Zugversuchen eingesetzter Medien sowie Vergleichswerte für Wasser, p-Xylol und 2%-ige wässrige Arkopal-Netzmittellösung bei 20°C und 60°C

Die physikalische Ursache der Spannungsrisssbildung ist der auf Kapillarkräften beruhende Spaltdruck, der die im Vergleich zu den Nebervalenzkräften erheblich schwächeren Bindungskräfte zwischen den Lamellen herabsetzt [53] und damit ein Abgleiten ermöglicht, was in Bild 14 schematisch dargestellt ist. Die verringerte Grenzflächenspannung am Übergang Fibrille-Medium sowie die weichmachende Wirkung des flüssigen Mediums innerhalb der Fibrillen [54] führen zu beschleunigten Fließprozessen an den Rissspitzen der Fibrillen und zu einer Entschlaufung von Brückenmolekülen.

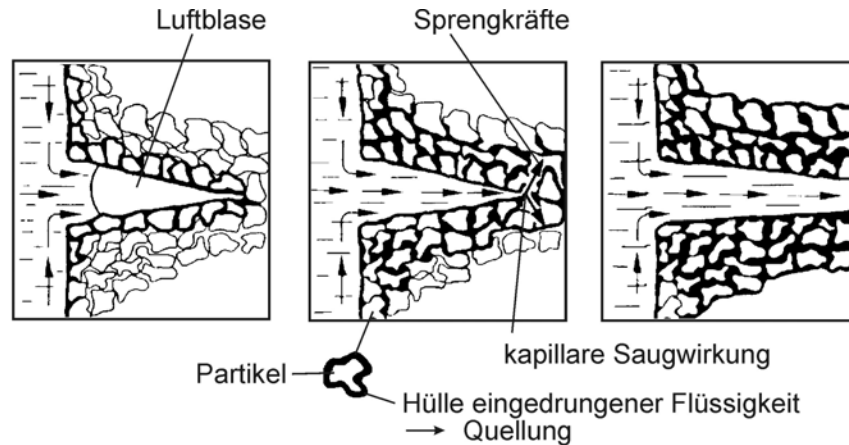


Bild 14: Eindringen benetzender Flüssigkeiten in an Oberflächen befindlichen Fehlstellen in das polymere Gefüge nach Menges [87].

Die an sich für spröde Materialien geltende, auf das Griffith'sche, in Gleichung 1 dargestellte Risskriterium zurückzuführende Gleichung 2 zeigt anschaulich den Zusammenhang zwischen der als „kritische Dehnung“ bezeichneten Grenzdehnung  $\varepsilon_{F\infty}$  des linear-viskoelastischen Verhaltens des Werkstoffs, bei der in einem Polymer erste Mikrorisse auftreten, und der die Haftungskräfte ausdrückenden Grenzflächenspannung  $\gamma$  zwischen den Polymerpartikeln. Obgleich sich bei den viskoelastischen Thermoplasten im Kerbgrund Fließzonen ausbilden, sorgen benetzende oberflächenaktive Substanzen für eine Aufweichung der Fließzone und damit zu einer Erhöhung der Viskosität. Da im Kerbgrund von Spannungen oberhalb der Fließgrenze ausgegangen werden kann, sind zudem die Voraussetzungen der Elastizitätstheorie nicht mehr erfüllt [55]. Die Rissbildung wird auch unter diesen Randbedingungen maßgeblich von der für eine Erzeugung einer Bruchfläche notwendigen Grenzflächenenergie bestimmt und genügt somit annäherungsweise dem Ansatz des Griffith'schen Risskriteriums. Es setzt voraus, dass die von der äußeren Spannung aufgebrachte Arbeit gerade ausreicht, die für die Entstehung einer neuen Rissoberfläche erforderliche Oberflächenenergie aufzubringen [56]. Genau genommen wäre eine der Oberflächenenergie äquivalente plastische Bruchenergie anzunehmen. Wird die Grenzflächenspannung durch eindringendes Medium herabgesetzt, erfolgt proportional zur Quadratwurzel eine Erniedrigung der Grenzdehnung. Mikrorisse treten bei niedrigerer Dehnung auf [87].



$$\sigma_k = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$\sigma_k$  = kritische äußere Spannung, bei der sich der Riss ausbreitet  
 $\gamma$  = Grenzflächenspannung des Polymeren  
 $E$  = E- Modul des Polymeren  
 $a$  = Risslänge bzw. Partikeldurchmesser

mit  $\sigma_k = E \cdot \varepsilon_{F,\infty}$  folgt vereinfacht ausgedrückt:

$$\varepsilon_{F,\infty} \approx \sqrt{\frac{\gamma}{E \cdot L}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

$\varepsilon_{F,\infty}$  = Grenzdehnung  
 $\gamma$  = Grenzflächenspannung des Polymeren  
 $E$  = Modul des Polymeren  
 $L$  = Partikeldurchmesser mit  $L = \pi \cdot a$

Auf die Kunststoffdichtungsbahn übertragen, spielen über die an der Deponiebasis z. B. durch lokale Setzungen induzierten Spannungen hinaus daraus resultierende schadigungsrelevante, in Bereiche der kritischen Dehnung  $\varepsilon_{F,\infty}$  gelangende Dehnungen eine zentrale Rolle. Wird dieser für PE-HD mit 3,0% werkstoffspezifische, temperaturabhängige und zeitinvariante kritische Dehngrenzwert überschritten, treten im Kunststoff irreversible Schädigungen in Form von Mikroriss- oder Fließzonenbildung auf [57].

Erkennbar wird auch der Einfluss des E-Moduls und des Partikeldurchmessers. Übertragen auf das sphärolithische Gefüge der Kunststoffdichtungsbahn bedeutet das, dass die grobsphärolithischen Bereiche rissanfälliger als die feinsphärolithischen mit Sphärolithen kleineren Durchmessers sind. Zudem

besitzt ein grobsphärolithisches Gefüge einen höheren E-Modul, was zusätzlich zu einer Verminderung der Grenzdehnung beiträgt. Diese Aussagen decken sich mit Erkenntnissen von Beerbaum und Grellmann [58] über Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten von PE-HD-Werkstoffen, dass sich mit steigender Kristallinität, die dem grobsphärolithischen Gefüge zuzuschreiben ist, der Risswiderstand gegenüber instabiler wie auch stabiler Rissausbreitung verringert. Das Energieaufnahmevermögen hingegen steigt mit zunehmender Kristallinität.

Die Medienabhängigkeit der Fließzonenbildung kann nach [59] aufgrund u.a. an Polymethylmethacrylat (PMMA) gewonnener Erkenntnisse, aber von ihren grundsätzlichen Aussagen her auf andere Kunststoffe übertragbarer, in drei Gruppen unterteilt werden.

- Die Fließzonenbildung ist medienunabhängig, solange das Medium keine hohe Affinität zum Kunststoff aufweist.
- Erniedrigt das betreffende Medium hingegen die Oberflächenspannung, was eine bessere Benetzung und Adsorption mit der Folge erleichterter Absorption und Diffusion zur Folge hat, führt dieses zu einer höheren Kriechneigung als an Luft, ohne dass Fließzonen gebildet werden. Wasser, wässrige Netzmittellösungen und Natronlauge begünstigen die Kriechneigung. Während Wasser aufgrund seiner starken Polarität über Wasserstoffbrückenbindungen zu Dehnungsbehinderungen und mit der Folge eines quasispröden Versagens führt, wird dieser Anlagerungseffekt durch Netzmittel teilweise unterdrückt. Die Kriechneigung in Wasser ist also im Vergleich zu wässrigen Netzmittellösungen niedriger. Bei Temperaturerhöhung kommt es zudem zu einer Zwischenlagerung der Flüssigkeitsmoleküle, was zu einer Weichmachung und erhöhter Duktilität des Kunststoffs führt. Natronlauge setzt den Beginn der Fließzonenbildung aufgrund seiner weichmachenden Wirkung stark herab.
- Die dritte Gruppe umfasst organische Medien, die nicht nur aufgrund ihrer hohen Affinität die Nebenvalenzkräfte herabsetzen, sondern auch einen chemischen Angriff am Polymeren durch Abbau niedermolekularer Anteile oder Seitenketten verursachen.

Nach [60] besteht zwischen der zeitabhängigen Fließdehnung  $\varepsilon_{F(t)}$  und der Differenz der Löslichkeitsparameter von Kunststoff und Medium ein Zusammenhang, wodurch der Bruchvorgang bei kleinen Belastungen maßgeblich beeinflusst wird, während der Medieneinfluss bei hohen Belastungen gering ist. Die Fließdehnung wird um so mehr herabgesetzt, je geringer die Differenz der Löslichkeitsparameter ist. So sind nach Kambour [61] Medien, deren Löslichkeitsparameter dem des Polymeren nahe kommen, besonders aggressiv und führen zu niedrigen Standzeiten. Der Löslichkeitsparameter verhält sich proportional zur Quadratwurzel der Kohäsionsenergie, die sich wiederum aus der Summe aller durch die jeweiligen Nebenvalenzkräfte verursachten Einzelenergien zusammensetzt. Zu ihr zählen die zwischenmolekularen Kräfte wie Dispersionskräfte mit 8 kJ/mol, polare Kräfte in Form von Dipolkräften und Wasserstoffbrücken-Bindungen mit 20 kJ/mol [87].

Die Löslichkeitsparameter für die in den Prüfflüssigkeiten verwendeten Stoffe sind im Vergleich zu Polyethylen sowie zwei Vertretern der Kohlenwasserstoffe in Tabelle 2 gegenübergestellt. Die Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten wird in Abschnitt 3.5 erläutert.


Polymer/ Medium	Löslichkeitsparameter $\delta$ [J <sup>1/2</sup> / cm <sup>3/2</sup> ]	Zunahme von $\delta$
Polyethylen	16,2 – 17,2	
Xylol	18,0	
Toluol	18,3	
Dibutylphthalat	19,0	
Essigsäure	20,7	
Buttersäure	21,3	
Ameisensäure	27,6	
Wasser	49,5	
Nonylphenolpolyglykolether (Arkopal N 100)	*)	

Tabelle 2: Löslichkeitsparameter  $\delta$  der in den Prüfflüssigkeiten verwendeten Medien im Vergleich zu Polyethylen und zweier Kohlenwasserstoffe [86]

\*) Nach [67] ist Arkopal ein Medium, das weder in Polyethylen eindiffundiert, noch eine chemische Reaktion hervorruft.

## 2.5 Zeitstandverhalten

Thermoplaste sind viskoelastische Stoffe, deren Verformungsverhalten last-, temperatur- und zeitabhängig ist. Es gilt nicht der durch das Hooke'sche Gesetz beschriebene linear elastische Zusammenhang, so dass die Ermittlung von Festigkeitskennwerten wie z.B. für den Werkstoff Stahl im einachsigen Zugversuch nicht ausreichend ist.

Die Dimensionierung von Kunststoffbauteilen erfolgt daher auf Grundlage bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe von Rohrrinnendruckversuchen ermittelter Zeitstandfestigkeiten. Nach einem Vorschlag von Richard [62] hat sich die doppeltlogarithmische Auftragung der Spannung über die Standzeit bewährt. Diese Darstellung wurde gewählt, weil einerseits die auf der Abszisse aufgetragene statistische Verteilung der Standzeiten  $t$  logarithmisch normalverteilt ist [63] und andererseits die sich ergebende S-förmige Summenkurve in einer logarithmischen Ordinatenteilung als Gerade abgebildet wird [64], wie es Bild 15 am Beispiel von PE-HD-Rohren zeigt.

Da die umfangreichen Erkenntnisse im Falle von PE-HD an Trinkwasserrohren gewonnen wurden, sei nachfolgend an ihrem Beispiel das Zeitstandverhalten erläutert. Aufgrund des im Rohrquerschnitt vorherrschenden mehrachsigen Spannungszustands (axial, radial, tangential) zieht man bei der Betrachtung des Zeitstandverhaltens innendruckbelasteter Rohre die Vergleichsspannung zur Beschreibung des bei Innendruck vorherrschenden dreiachsigen Spannungszustands heran.

Für die Berechnung gegen Verformung oder Dauerbruch hat sich die Gestaltänderungshypothese bewährt. Die Vergleichsspannung errechnet sich wie folgt:

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2]} \quad (\text{Gleichung 3})$$

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  = Hauptspannungen bei mehraxialer Beanspruchung

Bei dünnwandigen Rohren mit einem Durchmesser Verhältnis  $d_a / d_i < 1,16$  [65] entspricht die in Umfangsrichtung an der Rohrwand herrschende Tangentialspannung  $\sigma_t$  der größten Hauptnormalspannung, während die Spannung in axialer Richtung nur halb so groß ist, so dass für die Vergleichsspannung  $\sigma_v = \sigma_t$  angesetzt wird. Mit diesem Ansatz lässt sich die bekannte Kesselformel (Gleichung 3) ableiten.

$$\sigma_v = \frac{p \cdot d_m}{2 \cdot s \cdot 0,1} \quad \text{mit } d_m = d_a - s \quad (\text{Gleichung 4})$$

- $\sigma_v$  = Vergleichsspannung
- $p$  = Rohrendruck
- $d_a$  = Rohraußendurchmesser
- $d_m$  = mittlerer Rohrdurchmesser
- $s$  = Rohrwandstärke

Die Ermittlung des Langzeitverhaltens von Kunststoffen erfolgt versuchstechnisch über Zeitstand-Zugversuche unter Variation der Prüfspannung und der Temperatur. Grundsätzlich lässt sich damit das Verformungsverhalten über der Zeit feststellen, wenn die Dehnung der Probe während des Versuchszeitraums erfasst wird, was dann vorzugsweise berührungslos erfolgt. Aus den so aufgenommenen Zeitdehnlinien lassen sich durch Umzeichnen der Diagramme Zeitspannungslinien, Bruchlinien und isochrone Spannungs-Dehnungslinien und aus der Steigung letzterer schließlich auch die Kriechmoduln gewinnen.

Da die Aufnahme der Verformung bei Schweißnaht-Probekörpern aus Gründen der schweißnahtbezogenen Schwierigkeiten im Hinblick auf die Bezugslänge für die Bestimmung der Dehnung nicht sinnvoll ist, beschränkt man sich hier im Allgemeinen auf die Durchführung nicht instrumentierter Zeitstand-Zugversuche. In ihnen wird lediglich festgestellt, nach welcher Zeit bei gegebener Prüfspannung und Temperatur der Bruch eintritt. Die aus einer Vielzahl von Versuchen ermittelten Standzeiten ergeben schließlich die Bruchlinien, die man gemeinhin auch als Zeitstandkurven bezeichnet, wie es auch in der Richtlinie DVS 2226-4 [66] der Fall ist.

In der in Bild 15 doppeltlogarithmischen Darstellung bestehen die Zeitstandkurven anfänglich aus einem flach geneigten Geradenteil (1), der zu längeren Zeiten hin knickartig (2) in einen steileren Geradenteil (3) übergeht. Im Bereich des flachen Geradenteils, also bei vergleichsweise hohen Spannungen, weisen die Rohre Zähbruchverhalten mit vorausgehender duktiler Kriechverformung auf. Das Versagen wird nicht durch das Medium, sondern von mechanischer Überbelastung bestimmt. Der steile Geradenteil hingegen kennzeichnet verformungslose Brüche, die bei rasterelektronenmikroskopischer fraktografischer Betrachtung kleinste plastische Verformungen im Mikrobereich erkennen lassen [67]. Der Versagensmechanismus beruht hier auf Spannungsrissbildung, die durch rein physikalische Medieneinwirkung durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülketten und ohne Auswirkungen auf die Molekülstruktur vonstatten geht [68].

Im knickartigen Übergang (2) vom flachen zum steilen Geradenteil ist das Versagen weder durch ausgeprägte Verformungen noch durch Kettenbrüche geprägt, vielmehr wird es durch ein gegenseitiges Abgleiten von Molekülketten im Mikrobereich bestimmt. An den steilen Geradenteil schließt sich ein senkrechter Ast (4) [69] an, der mit verformungslosen Sprödb Brüchen einhergeht. Die Versagensursache ist hier im thermooxidativen Abbau des Polymeren begründet. Der Stabilisator ist aufgezehrt und kann einer Zerstörung der Molekülketten durch den im Wasser enthaltenen Sauerstoff nicht mehr entgegenwirken. Dieser Vorgang ist spannungsunabhängig.

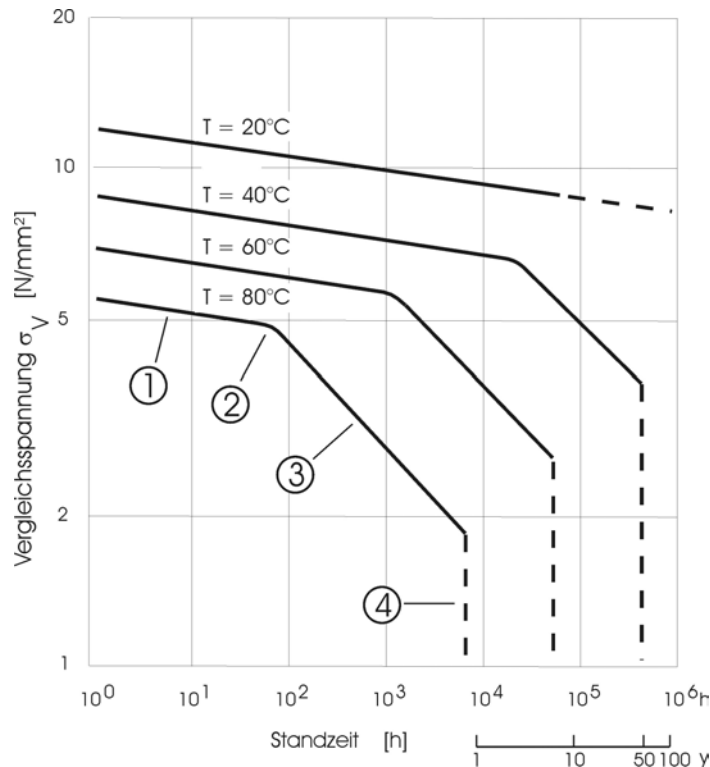


Bild 15: Im Rohrinnendruckversuch für Rohre aus PE-HD nach DIN 8075 bei unterschiedlichen Temperaturen ermitteltes Zeitstandverhalten

Trägt man die Standzeiten für konstante Belastungsspannungen in einem Arrhenius-Diagramm als Kehrwerte der absoluten Temperatur über den Logarithmus der Zeit auf, wie beispielhaft in Bild 16 dargestellt, ergeben sich für den flachen und den steilen Ast ebenfalls Geraden unterschiedlicher Neigung [70]. Die Steigung dieser als Arrhenius-Gerade bezeichneten Gerade ist ein Maß für die für das jeweilige Bruchversagen erforderliche Aktivierungsenergie. Für den Zähbruch verläuft die Gerade flacher. Demzufolge ist die Aktivierungsenergie für das duktile Bruchversagen niedriger als im Sprödbereich, für den die Gerade steiler verläuft. Diese in das Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetz einmündenden Zusammenhänge erlauben es, von den bei höheren Temperaturen ermittelten kürzeren Standzeiten auf längere Standzeiten bei niedrigeren Temperaturen zu schließen, also letztendlich zeitraffend zu prüfen. So gelingt es, ausgehend von Prüfzeiten von gut einem Jahr bei erhöhten Temperaturen auf die über 50 oder mehr Jahre ertragbaren zulässigen Beanspruchungen bei Anwendungstemperatur zu schließen.

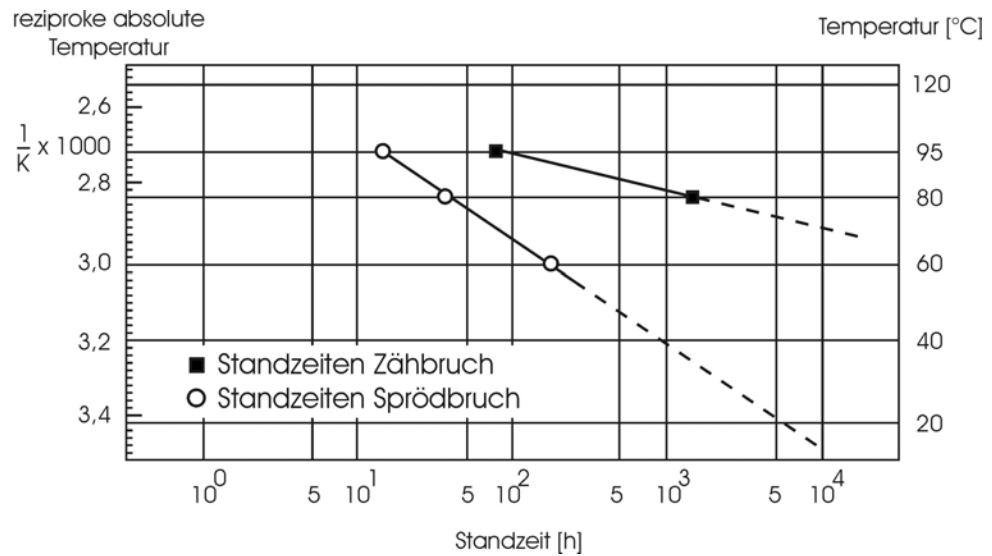


Bild 16: Arrhenius-Darstellung der Zeitstandfestigkeit von PE-HD-Zugproben in 2%-iger wässriger Arkopal N 100-Netzmittellösung [67]

Die auf diese Weise ermittelte Zeitraffung wird durch den Zeitverschiebungsfaktor  $a_t$  ausgedrückt [74]. Für einen beliebigen Bauteilkennwert wie z.B. die Vergleichsspannung zum Erreichen gleicher Abminderungszustände gilt  $a_t = t / t_{ref}$ ;  $t$  und  $t_{ref}$  sind jeweils Zeiten, bei denen identisches Bruchversagen unter verschiedenen Bedingungen aufgetreten ist (z. B. bei zwei unterschiedlichen Temperaturen). Die Bestimmung des Zeitverschiebungsfaktors  $a_t$  lässt sich mathematisch mit dem Arrhenius-Ansatz ermitteln:

$$\log(a_t) = k \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (\text{Gleichung 5})$$

Nach Umformung ergibt sich für  $a_t$

$$\frac{t}{t_{ref}} = 10^{k \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (\text{Gleichung 6})$$

und für  $k$  bei  $T_1$  und  $T_2$ :



$$k = \frac{\log\left(\frac{t_1}{t_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Der Index „ref“ charakterisiert die bei Referenzzeiten und –temperaturen ermittelten Kennwerte. Der im Exponenten des Arrhenius-Gesetzes enthaltene Faktor  $k$  entspricht der Steigung der Arrhenius-Geraden. Für die Ermittlung der Steigung sind Versuche bei mindestens zwei höheren Temperaturen ( $T_1$ ,  $T_2$ ) notwendig. Voraussetzung für die Anwendung ist, dass der Aktivierungsfaktor für das untersuchte Bruchversagen identisch ist und sich nicht ändert [71].

Das mechanische Verhalten von Kunststoffen ist, wie bereits erwähnt, nicht nur temperatur- sondern auch medienabhängig. Während physikalisch aktive Agenzien in das polymere Gefüge eindringen und mit einer Quellung (Erweichung) einhergehen, zieht die Einwirkung chemisch aktiver Substanzen eine Veränderung der Struktur durch Abbauprozesse nach sich. Benetzungsfähigkeit, Sorptions- und Diffusionsvermögen beeinflussen dabei die Reaktionsabläufe.

Der standzeitverändernde Einfluss von Medien wird nach Ehrbar [72] durch den Resistenzfaktor  $f_{CR}$  beschrieben. Er gibt an, um welchen Zeitfaktor der steilere, durch Chemikalieneinwirkung beeinflusste Ast einer Zeitbruchlinie im Vergleich zu Wasser zu kürzeren oder zu längeren Zeiten hin verschoben werden kann. Bild 17 gibt hierzu ein Beispiel für die Verschiebung des durch die Einwirkung von 30%-iger Salpetersäure bei einer Medientemperatur von 80°C zu kürzeren Standzeiten hin verschobenen steileren Astes.

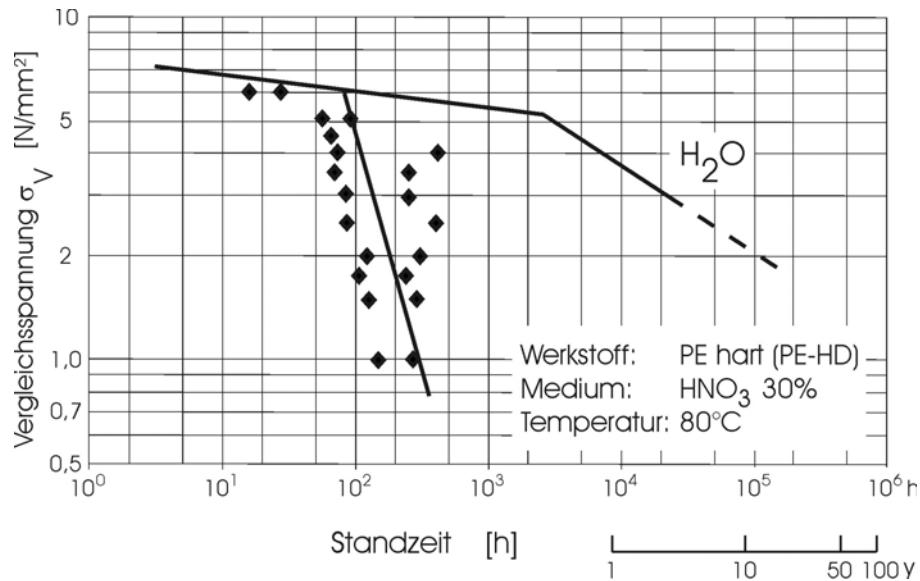


Bild 17: Verschiebung der in Wasser gewonnenen Zeitstandkurve für PE-HD unter der Einwirkung von 30%-iger Salpetersäure bei einer Medientemperatur von  $80^\circ\text{C}$  zu kürzeren Zeiten [86]

Um in vertretbaren Zeiträumen Aussagen zu von Wärmealterungsprozessen weniger beeinflussten Standzeiten u.a. auch bei der Ermittlung von Langzeit-Schweißfaktoren zu erhalten, werden in der Regel Versuche an Polyethylenwerkstoffen mit einer 2%-igen wässrigen Netzmittellösung mit deionisiertem Wasser und Arkopal N 100, einem Nonylphenolpolyglykoether, durchgeführt. Das Tensid zeichnet sich dadurch aus, dass es weder in das Polyethylen eindiffundiert, noch eine chemische Reaktion hervorruft, aber die Spannungsrissbildung aufgrund seiner benetzenden Fähigkeit fördert.

In den nachfolgenden Abschnitten wird aufbauend auf die zuvor beschriebenen werkstofflichen Grundlagen und Alterungsmechanismen auf die im Deponiekörper auf die Kunststoffdichtungsbahn einwirkenden Größen in Hinblick auf Beständigkeit und Dauerhaftigkeit erläutert.

## 2.6 Beständigkeit von Kunststoffdichtungsbahnen aus PE-HD unter Deponiebedingungen

Um eine Aussage hinsichtlich der Beständigkeit von Kunststoffdichtungsbahnen aus PE-HD unter der Einwirkung von Sickerwässern treffen zu können, ist zum einen, wie ausgeführt, die Kenntnis der den Kunststoff schädigenden Mechanismen und zum anderen die oftmals sehr unterschiedliche Zusammensetzung der Sickerwässer notwendig. Darüber hinaus ist die Berücksichtigung der vorherrschenden Temperaturen und der zu erwartenden Zugspannungen, z.B. durch Setzungen des Untergrunds von entscheidender Bedeutung, insbesondere bei spannungsrisssinduzierten Versagensabläufen.

Nach Jessberger et al. [73] sind die in Tabelle 3 aufgeführten deponiespezifischen Randbedingungen in eine sicherheitsrelevante Abschätzung der Lebensdauer einzubeziehen; sie sind in Tabelle 3 den materialspezifischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der jeweiligen Versagensmechanismen gegenübergestellt:

Deponiespezifische Randbedingungen	Materialspezifische Eigenschaften	Versagensmechanismen
<ul style="list-style-type: none"><li>• Spannungen und Dehnungen in der KDB als Funktion der Zeit</li><li>• Temperaturen in der KDB als Funktion der Zeit</li><li>• Chemische Belastung</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Zeitstandkurven mit deponiespezifischen Medien</li><li>• Relaxationskurven</li><li>• Kriechkurven</li><li>• Schweißnahtfaktoren</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• physikalisch<ul style="list-style-type: none"><li>• Quellung -&gt; Eigenspannung</li><li>• Erniedrigung der Grenzflächenenergie -&gt; verringerte Kohäsion</li></ul></li><li>• chemisch<ul style="list-style-type: none"><li>• Oxidation (thermisch, fotooxidativ)</li><li>• Hydrolyse</li></ul></li></ul>

Tabelle 3: Deponiespezifische Randbedingungen, materialspezifische Eigenschaften und mögliche Versagensmechanismen bei Kunststoffdichtungsbahnen [73, 74]

### 2.6.1 Spannungen und Dehnungen

Die von der BAM herausgegebene „Richtlinie für die Zulassung von Kunststoffdichtungsbahnen für die Abdichtung von Deponien und Altlasten“ [20] fordert, dass der Untergrund eines Deponiekörpers so beschaffen sein muss, dass auflastbedingte Verformungen zu keinen Schäden am Abdichtungssystem

führen. Aus den Setzungen resultierende Verformungen dürfen die zulässige Dehnung der Dichtungsbahn nicht überschreiten. Der Grenzwert noch zulässiger Dehnung bei mehrachsiger Beanspruchung und einer Umgebungstemperatur von 40°C liegt demnach für die zugelassenen Kunststoffdichtungsbahnen aus PE-HD bei rund 3 %. Dieses setzt voraus, dass die Dichtungsbahn konstruktiv nicht als lastabtragendes Bauteil - also als „konstruktives Element“ - eingesetzt wird, um die genannten Dehnungsreserven nicht von vorneherein auszuschöpfen. Nur so kann die Gefahr der Spannungsrissbildung abgewendet werden.

### **2.6.2 Temperatur**

Die Beständigkeit eines Polymeren ist vom Grad einer möglichen thermo- und fotooxidativen Alterung abhängig. Während letztere an der Deponiebasis auszuschließen ist, ist mit exothermen, biologisch initiierten Umwandlungsprozessen der Inhaltsstoffe eines Deponiekörpers zu rechnen, die nach Gottheil et al. [75] zu einer Erwärmung der Dichtung bis in einen Temperaturbereich von 40 bis 50°C führen können. Diese Erkenntnisse finden sich insofern bei Dernbach [76] bestätigt, der im Rahmen der Untersuchungen zur Abfallqualität in Abhängigkeit von der Bohrtiefe zunehmende Abfalltemperaturen von 20 bis 60°C feststellte. Collins und Münich [77] ermittelten im Bereich von Sickerwasserrohren Temperaturen zwischen 30 bis 40°C, machten aber auch darauf aufmerksam, dass die Temperatur an der Deponiebasis einerseits von den im Deponiekörper in der Anfangsphase aeroben und später anaeroben Umsetzungen sowie von der Wärmeleitung des Untergrundes maßgeblich beeinflusst werden. Sie wiesen darüber hinaus darauf hin, dass die über das fließende Sickerwasser aus dem Deponiekörper abgeführte Wärme bei einem Sickerwassereinstau durch z.B. Inkrustationen des Entwässerungssystems ein Temperaturanstieg an der Deponiebasis und damit an der Kunststoffdichtungsbahn zu erwarten ist.

Nach TA Abfall darf die durch reagierende Abfälle erzeugte Temperatur an der Deponiebasis 25°C nicht überschreiten. Die Bemessungsgrundlage für nach DIN 19667 in Deponien eingebaute Sickerrohre geht z.B. von einer Temperaturbelastung von 40°C über einen Zeitraum von 50 Jahren aus.

### 2.6.3 UV-Strahlung

Degradation durch UV-Strahlung kann wegen in der Regel vollständig überdeckten Einbaus der Kunststoffdichtungsbahnen ausgeschlossen werden. Bereits eine 15 cm dicke Schicht z.B. aus Sand schützt den Kunststoff ausreichend vor UV-Strahlung [78]. Vorschädigungen können jedoch in der Bauphase eintreten, wenn die Dichtungsbahnen langfristig nicht überdeckt werden.

### 2.6.4 Oxidation

Oxidativ bedingter Abbau greift nachhaltig in die polymere Struktur ein und kann - einmal angestoßen - zu einem autozyklischen Prozess führen. Dieser auch als Autooxidation [79, 80] bezeichnete Vorgang setzt die Bildung von Radikalen, also ungepaarter Elektronen, an den polymeren Molekülen voraus, was durch Scherung, Wärme, energiereiche Lichtstrahlung und redoxaktive Metallionen verursacht werden kann [81]. An den Polymerketten werden aliphatische Radikale  $R\cdot$  gebildet; ein C-Atom enthält ein ungepaartes Elektron, was durch den dem R nachgestellten Punkt in der chemischen Nomenklatur ausgedrückt wird. Neben der analogen Darstellung des Autooxidationszyklusses in [82] beschreiben Grassie und Scott [83] den Vorgang in zwei sich gegenseitig beeinflussenden zyklischen Reaktionsabläufen. Während im ersten Zyklus eine Alkyl/Alkylperoxyl-Kettenreaktion abläuft, ist der zweite für die Homolyse von Hydroperoxiden verantwortlich und somit für die Bildung neuer Radikale.

Die Reaktion setzt mit der Bildung von Radikalen  $R\cdot$  aus RH ( $RH \rightarrow R\cdot + \cdot H$ ) ein (Bild 18). Der in seiner diradikalischen Triplett-Form vorliegende Sauerstoff  $|\dot{O}-\dot{O}| \equiv |O=O|$  reagiert sofort mit den gebildeten Alkylradikalen zum Peroxyradikal  $ROO\cdot$ , welches mit (einem noch unversehrten Molekül) RH zum Hydroperoxid  $ROOH$  umgesetzt wird. Das instabile  $ROOH$  zerfällt unter der Einwirkung redoxaktiver Metallionen  $Mn^{+}$  zu  $RO\cdot + \cdot OH$ . Diese beiden Radikale werden anschließend unter Zuhilfenahme weiterer Moleküle RH zu den Zersetzungsprodukten Wasser und Alkohol abgesättigt.

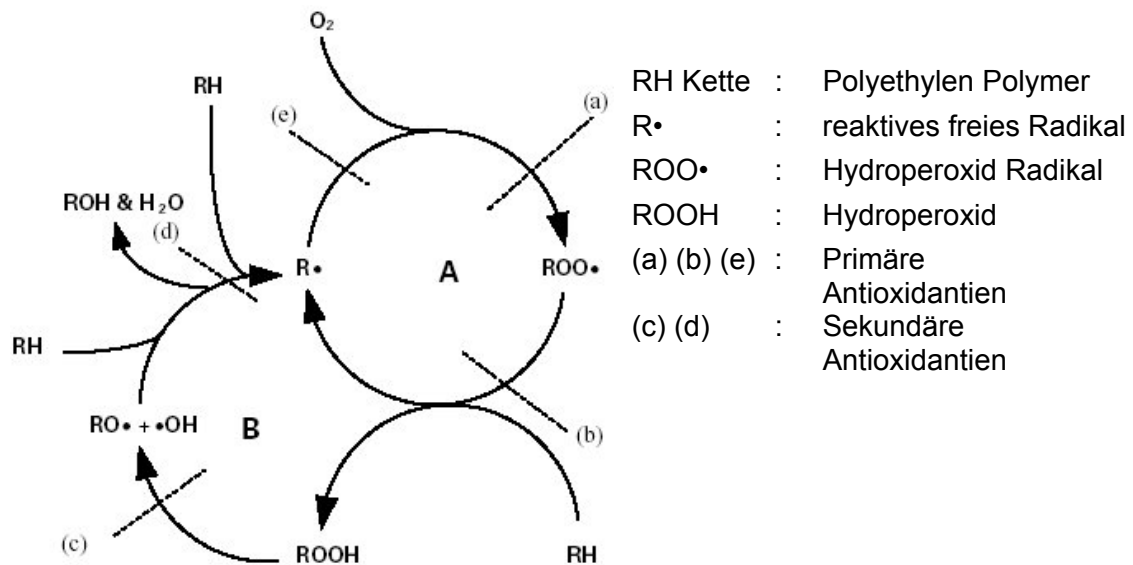


Bild 18: Oxidationszyklus in Polyethylen nach Grassie and Scott [83]

Nur wenn einer der beiden Zyklen unterbrochen wird, kann die Reaktion verzögert werden, was mit der Zugabe von Antioxidantien und Stabilisatoren zum Polymeren bezweckt wird. Primäre Antioxidantien fangen die freien Radikale in Anwesenheit von Sauerstoff ein, während sekundäre Antioxidantien die aktiven Hydroperoxide zu inaktivem Alkohol umwandeln.

Kunststoffdichtungsbahnen aus Polyethylen werden zur Langzeitstabilisierung und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Freibewitterung 0,5 bis 1 Masse-% primäre Antioxidantien in Form von Phenolen im Kombination mit bis zu 2 Masse-% Ruß und sekundäre Antioxidantien zum Schutz vor hohen Verarbeitungstemperaturen in Form von Phosphiten hinzugefügt [3].

Ruße (Bild 19) verfügen über eine hohe UV-Absorption [80]. Die auf eine Abschirmung der UV-Strahlung zurückzuführende Funktionalität der Rußpartikel nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu. Da Ruße zur Agglomeration neigen, ist der Grad der erzielbaren Dispergierung entscheidend. Darüber hinaus besitzen Ruße auch eine gewisse Wirksamkeit als Wärmestabilisator, die sich jedoch erst durch die Zugabe organischer Antioxidantien entfaltet.

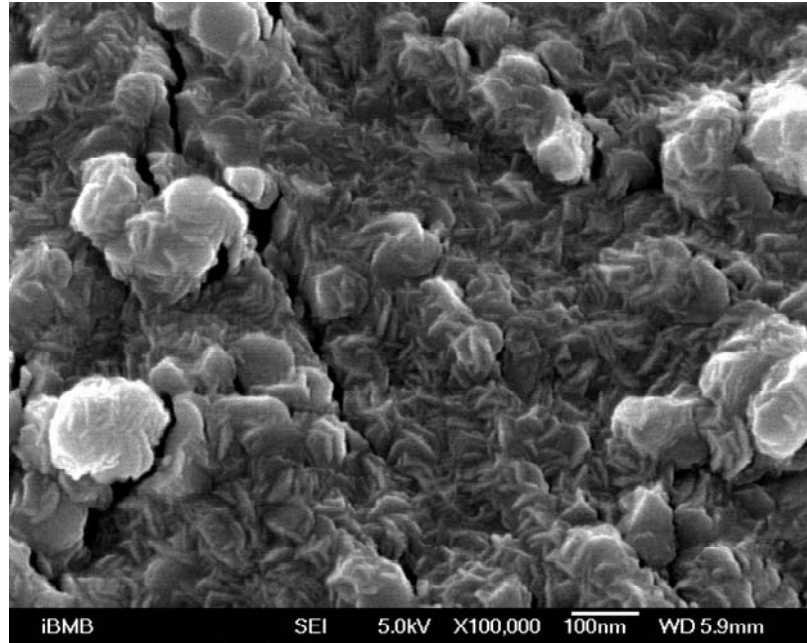


Bild 19: Hexagonale Rußagglomerationen im Dichtungsbahnenwerkstoff Vestolen A3512R

### 2.6.5 Hydrolyse

Die durch den pH-Wert ausgedrückte Wasserstoffionenkonzentration ist ein Maß für den je nach chemischer Struktur eines Polymers möglichen Abbau durch Hydrolyse. Hydrolysereaktionen werden üblicherweise durch die Präsenz von Säuren oder Laugen wegen der hohen Polarität der angegriffenen Gruppen katalysiert [81]. Allerdings hat die Hydrolyse für Polyethylen aufgrund nicht vorhandener hydrolyseanfälliger funktioneller Gruppen eine untergeordnete Bedeutung, denn nach Aminabhavi et al. [84] sind konventionelle technische Polymere wie z.B. Polyethylen einem biologischen Abbau nicht zugänglich. Die polymere Degradation erfolgt bei Polyethylen vielmehr durch oxidative Spaltung. Das wiederum setzt die Anwesenheit von Sauerstoff voraus, der jedoch mit jedem Aufbringen einer neuen Abfallschicht stetig abnimmt, weil nach Verbrauch des gasförmigen Sauerstoffs in der folgenden sauren Gärungsphase organische Säuren gebildet werden [85].

### 2.6.6 Chemikalien

Grundsätzlich werden physikalisch aktive und chemisch aktive Medien [86] unterschieden:

- Physikalisch aktive Medien reagieren zwar mit dem Polymeren nicht, können aber zur Quellung bis hin zur Auflösung und damit zu irreversiblen Veränderungen des Polymers führen.
- Chemisch aktive Medien hingegen reagieren mit dem Polymeren, das dadurch chemisch abgebaut wird.

Polyethylen hoher Dichte zeichnet sich durch seine hohe chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber zahlreichen Medien aus. Während stark oxidierende Säuren wie Salpetersäure und Schwefelsäure den Werkstoff oxidativ schädigen, verursachen wässrige Lösungen von nicht oxidierend wirkenden anorganischen Substanzen in der Regel keine Schäden. Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe hingegen vermögen in das Polyethylen einzudiffundieren [Doležel, 86]. Als Folge der einsetzenden Quellung und Anreicherung der eingedrungenen Kohlenwasserstoffe kommt es schließlich zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Gleichzeitig fördern Kohlenwasserstoffe die Spannungsrissbildung im Polyethylen. Unterstützt wird dieser Schädigungsmechanismus durch netzmittelhaltige Lösungen, die die Grenzflächenspannung zwischen den beteiligten Phasen (flüssig-fest) herabsetzen und somit ein Eindringen der flüssigen Medien vornehmlich in das strukturell weniger dicht gepackte amorphe Gefüge des teilkristallinen Werkstoffs erleichtern [87].

Gemäß der 1985 herausgegebenen Richtlinie "Deponiebasisabdichtung aus Dichtungsbahnen" des Landes Nordrhein-Westfalen [88] ist die chemische Beständigkeit der Kunststoffdichtungsbahn nachzuweisen (Tabelle A1 im Anhang). Dort unterscheidet man drei Beständigkeitsgruppen, wobei die Beständigkeit gegen hochkonzentrierte flüssige Medien (Gruppe A) nur in Sonderfällen, jedoch gegen verdünnte flüssige Medien (Gruppe B) und Gase (Gruppe C) wie Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff, Stickstoff in jedem Fall nachzuweisen ist.



Der Arbeitskreis 11 "Geotechnik der Deponien und Altlasten-GDA" der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau [89] empfiehlt demgegenüber wegen einiger in der zuvor genannten Richtlinie im Sickerwasser nicht zu erwartender Inhaltsstoffe eine eingeschränkte Anzahl von Prüfflüssigkeiten (Tabelle A2 im Anhang).

Mit den in den Tabellen A1 und A2 angeführten Medien werden jedoch an den Prüfkörpern lediglich so genannte Immersionsversuche in Form von Einlagerungen ohne gleichzeitige mechanische Belastung des Prüfkörpers durchgeführt. Nach entsprechender Prüfdauer werden die Eigenschaftsveränderungen z.B. durch Ermittlung mechanischer Kennwerte wie Bruchspannung und –dehnung bestimmt.

Die chemische Widerstandsfähigkeit von PE-HD gegenüber chemischen Substanzen kann gemäß Tabelle 4 allgemein in vier Gruppen eingeteilt werden. Sie reduziert die in den Tabellen A1 und A2 genannten Medien auf die in Deponien tatsächlich in mehr oder weniger hohen Konzentrationen vorkommenden Stoffe.

Gr.	NRW Gr.	Stoffgruppe	Medien (exemplarisch)	Versagensmechanismus
1	9	wässrige Lösungen von stark oxidierend wirkenden Substanzen	- Salpetersäure - Schwefelsäure	oxidierend -> Verminderung der Reißdehnung und Schlagzähigkeit
2	9 10 11	wässrige Lösungen von nicht oxidierend wirkenden anorganischen Substanzen	- Säuren - Basen - Salze	in der Regel nicht schadensauslösend
3		wässrige Lösungen von Netzmitteln	- Waschmittel - Detergentien	Verringerung der Grenzflächenspannung -> verschiebt den durch Sprödbüche verursachten Steilabfall der Zeitstandkurve zu kürzeren Zeiten
4	1 bis 8	organische Stoffe	- Kohlenwasserstoffe in Sonder- und Industriemüll - Deponiegase - Abbauprodukte des Mülls	Kohlenwasserstoffe führen zur Quellung

Tabelle 4: Gruppen 1 bis 4 sowie Zuordnung zur NRW-Medienliste [88] einschließlich Angabe exemplarischer Medien und zugehöriger Versagensmechanismen

In Bild 20 ist zur ergänzenden Erläuterung der jeweilige Medieneinfluss auf das Zeitstandverhalten bzw. die Form der Zeitstandkurve schematisch wiedergegeben.

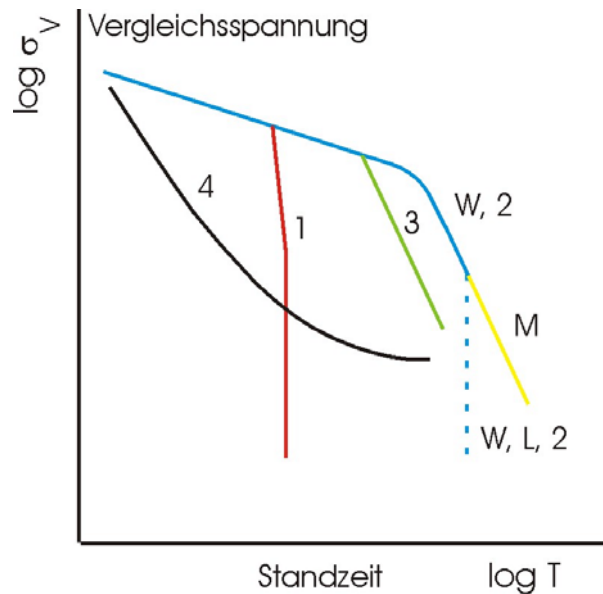


Bild 20: Schematische Darstellung der lebensdauerverkürzenden Einflüsse auf die Zeitstandfestigkeit durch die Einwirkung von Medien der Gruppen nach Koch et al. [90]:

- 1 = stark oxidierende Medien (z.B. Salpetersäure, Schwefelsäure)
- 2 = nichttoxidierend wirkende anorganische Substanzen
- 3 = netzmittelhaltige Lösungen (Waschmittel, Tenside)
- 4 = organische Inhaltsstoffe (Kohlenwasserstoffe)
- W = Wasser
- L = Luft
- M = Methan

Gruppe 1 (Tabelle 4) der stark oxidierenden Stoffe schädigt den Werkstoff oxidativ und äußert sich in einer Verminderung von Reißdehnung und Schlagzähigkeit, kommt aber in Sickerwasser in der Regel nicht in schädigend hohen Konzentrationen nicht vor (Bild 20, Kurve 1). Salze der Salpetersäure werden als Nitrat ( $\text{NO}_3$ ), die der Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) als Sulfat ( $\text{SO}_4$ ) und die der schwefeligen Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) als Sulfit ( $\text{SO}_3$ ) ausgefällt im Sickerwasser nachgewiesen.

Gruppe 2 (Tabelle 4) der wässrigen Lösungen von nichtoxidierend wirkenden anorganischen Substanzen verursacht in der Regel keine Schäden an der Kunststoffdichtungsbahn und beeinträchtigt daher auch nicht die im Medium Wasser als Vergleichswert ermittelte Zeitstandfestigkeit. Die Kurz- und Langzeiteigenschaften werden nicht beeinflusst und die Zeitstandkurve entspricht der des Wassers (Bild 20, Kurve 2).

Gruppe 3 (Tabelle 4) der netzmittelhaltigen Lösungen verringert die Grenzflächenspannung zwischen den beteiligten Phasen (flüssig-fest) und führt zu einer Reduzierung der Zeitstandfestigkeit. Zeitstand-Innendruckversuche an PE-HD-Rohren unter der Einwirkung verschiedener Waschmittel bei einer Prüftemperatur von 80°C verdeutlichen durch teilweise erheblich verminderte Zeit- sowie Spannungsfaktoren den schwächenden Einfluss oberflächenaktiver Medien [90]. Die Substanzen der dritten Gruppe verändern zwar die Kurzzeiteigenschaften nicht, der steil abfallende Ast der Zeitstandkurve wird parallel zur „Wasserkurve“ zu kürzeren Zeiten hin verschoben (Bild 20, Kurve 3).

Gruppe 4: Die Beständigkeit gegenüber organischen Schadstoffen der Gruppe 4 (Tabelle 4) äußert sich in mehr oder weniger starken Quellungen des Polymeren, was unter anderem zu einer Erniedrigung der Streckspannung bei gleichzeitiger Erhöhung der Dehnung führt. Dies hat zur Folge, dass die Zeitstandkurve gegenüber Wasser auf einem niedrigeren Niveau liegt (Bild 20, Kurve 4) und die Dehnungen erheblich größer sind. Deponiegase wie z.B. Methan bewirken hingegen keine Quellung; die Zeitstandkurve unterscheidet sich von der Wasserkurve nur dadurch, dass der steil abfallende Alterungsast fehlt, weil Deponiegase nicht oxidierend wirken.

In Tabelle 5 sind aus [86] die wichtigsten deponiesickerwasserrelevanten medienspezifischen Erkenntnisse über die chemische Beständigkeit von Polyethylen stichwortartig zusammengefasst. Es ist jedoch zu beachten, dass einige der genannten Medien in realen Sickerwässern in äußerst geringen Mengen zu erwarten sind.

Medium	Eigenschaften
<b>Wasser</b>	Rußgefülltes PE nimmt bei erhöhten Temperaturen Wasser auf. Bei 60°C wird die Zugfestigkeit nur unwesentlich unverändert, während die Dehnung um 40 % abnimmt. Die Feuchtigkeitsaufnahme ist von der Rußsorte abhängig [91].
<b>Anorganische Salze und deren wässrige Lösungen</b>	Sofern anorganische Salze mit der Oberfläche des Kunststoffs reagieren, was vornehmlich im Falle von Oxidationsmitteln der Fall ist, entstehen Oberflächenrisse, die sich aufgrund ihrer Kerbwirkung unter mechanischer Belastung rasch ausbreiten und zum Bruch führen können. So unterstützen wässrige Lösungen einiger anorganischer Salze die Spannungsrisssbildung, z. B. Natrium- und Kaliumcarbonat.
<b>Anorganische Säuren und deren wässrige Lösungen</b>	<p>Nichtoxidierende, nichtflüchtige Säuren diffundieren in PE nicht ein und führen auch zu keiner wesentlichen Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Flüchtige Säuren dringen hingegen ein und beeinflussen die Eigenschaften entweder durch chemische Reaktion mit dem Polymer (z.B. Salpetersäure) oder durch Schwächung der Anziehungskräfte zwischen den Segmenten der Makromolekülketten. Vertreter anorganischer Säuren sind die Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure, auf die aber aufgrund nicht oder in geringem Umfang an der Deponienbasis zu erwartender Anteile nicht näher eingegangen werden soll. Einzig soll die Wirkungsweise der Salpetersäure erläutert werden, da diese im Rahmen des Versuchsprogramms zur Beschleunigung oxidativer Abbauprozesse im Polymeren verwendet wurde.</p> <p><b>Salpetersäure</b></p> <p>Salpetersäure ist ein starkes Oxidationsmittel. Mit zunehmender Temperatur und Konzentration beschleunigt sich der Abbau des Polymeren beträchtlich. Risse entstehen zunächst im Inneren des Polymeren an der Diffusionsfront zwischen säuregesättigtem und säurefreiem Material aufgrund der sich dort ausbildenden Eigenspannungszustände. Salpetersäure diffundiert bevorzugt in die amorphen Bereiche des PE. Die kristallinen Lamellen werden aufgrund der dort dichter gepackten Molekülketten nur unwesentlich angegriffen. Der Angriff geht zunächst mit einer Gewichtszunahme infolge Säureaufnahme einher, an die sich aufgrund von Auslaugungsvorgängen der entstehenden Reaktionsprodukte eine Gewichtsabnahme anschließt.</p> <p>In 65 %-iger Salpetersäure bei einer Temperatur von 60 °C und Spannungen oberhalb von 2 N/mm<sup>2</sup> tritt Zerstörung bereits nach 20 bis 30 Stunden ein, in 5 %-iger Säure unter gleichen Bedingungen jedoch erst nach einigen Monaten.</p>
<b>Alkalien</b>	Natrium- und Kaliumhydroxid reagieren nicht mit PE. Ammoniumhydroxid führt ebenfalls zu keinen wesentlichen Veränderungen. Als wässrige Lösungen können sie jedoch die Spannungsrisssbildung fördern.
<b>Halogene</b>	Halogene dringen in den Werkstoff ein und führen zu einer Versprödung des PE. In der Oberfläche entstehen Bläschen und Risse. Chlor führt zur Chlorierung, die mit einer Oxidation verbunden ist.

Fortsetzung Tabelle 5 auf der nächsten Seite

<b>Organische Säuren</b>	<p>Organische Säuren reagieren nicht chemisch mit PE, führen aber oftmals zur Spannungsrisssbildung.</p> <p><b>Ameisensäure</b></p> <p>Ameisensäure beschleunigt die Spannungsrisssbildung.</p> <p><b>Essigsäure</b></p> <p>Essigsäure führt zu einer leichten Quellung des PE. Der Quelleffekt nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu und fördert zudem die Spannungsrisssbildung. Verstärkte Spannungsrisssbildung ist auch bei folgenden Säuren zu beobachten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Essigsäureanhydrid</li> <li>- Milchsäure</li> <li>- Stearinsäure</li> <li>- Ölsäure</li> <li>- Benzolsulfonsäure</li> <li>- wässrige Lösungen der Citronensäure</li> </ul>
<b>Alkohole</b>	<p>Alkohole können die Spannungsrisssbildung beschleunigen. Je nach Belastung kann PE bei Raumtemperatur schon nach einigen Stunden Risse aufweisen. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Rissbildung; sie wird vornehmlich an den Korngrenzen zwischen den kristallinen Überstrukturen (Sphärolithen) beobachtet.</p>
<b>Ester</b>	<p>Ester dringen mit der Folge von Spannungsrisen in das Polymere ein.</p>
<b>Kohlenwasserstoffe</b>	<p><b>Aliphatische Kohlenwasserstoffe</b></p> <p>Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzin oder Heptan diffundieren sehr leicht in PE ein und führen zur Quellung und Spannungsrisssbildung. Eine Diffusion erfolgt bevorzugt in den amorphen Bereichen.</p> <p><b>Aromatische Kohlenwasserstoffe</b></p> <p>Aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Xylol oder Toluol diffundieren sehr leicht in PE ein und führen zur Quellung und Spannungsrisssbildung. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch stark verändert. Die Quellungsneigung nimmt aufgrund ihrer chemischen Struktur für die folgenden Kohlenwasserstoffe von links nach rechts zu:</p> <p style="text-align: center;">Benzol &lt; p-Xylol &lt; Toluol</p> <p><b>Halogenkohlenwasserstoffe</b></p> <p>Halogenkohlenwasserstoffe diffundieren leicht in PE ein und führen zur Spannungsrisssbildung. Die Standzeiten sind stark temperaturabhängig.</p>

Tabelle 5: Einfluss verschiedener Medien auf Polyethylen nach [86]

Neben der thermischen Aktivierung molekularer Abbauprozesse, die durch die Anwesenheit von Medien signifikant beschleunigt werden können, kommt dem Chemikalieneinfluss im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit sickwasserbeaufschlagter Kunststoffdichtungsbahnen erhebliche Bedeutung zu. Im folgenden Abschnitt soll daher auf die chemische Zusammensetzung realer Sickerwässer eingegangen werden.

## **2.7 Sickerwasser**

Über die Zusammensetzung der in Deponien anfallenden Sickerwässer existieren zahlreiche Literaturangaben. Hierauf sei nachfolgend näher eingegangen.

Der Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 7.2.26 [15] führt Sickerwasseranalysenwerte von 73 Sonderabfalldeponien an, wobei z.B. für die das PE-HD angreifenden Kohlenwasserstoffe nur bei 16 Deponien Gehalte in der Größenordnung von  $< 0,1$  bis 424 mg/l mit einem Mittelwert von rund 30 mg/l vorliegen. Gesicherte Vergleichswerte aus Hausmülldeponien lagen der Arbeitsgruppe dagegen nicht vor, ebenso wenig Daten über den Gehalt an Chlorkohlenwasserstoffen (CKW). Die Zusammensetzung von Sickerwässern aus Siedlungs- und Sonderabfalldeponien wies nur graduelle Unterschiede auf. Vergleichbar geringen Aufschluss liefern auch die von v. Beckerath [16] angeführten Analysenwerte reiner Siedlungs- sowie die von der Ländergemeinschaft Abfall (LAGA) [17] zu gemischten Siedlungs- und Industriemülldeponien ermittelten Daten.

Deutlich wird die Schwankungsbreite der von der ATV-Arbeitsgruppe 7.2.26 zusammengetragenen Sickerwasseranalysenwerte. Während die typischen Parameter wie pH-Wert, Leitfähigkeit, Chlorid-, Sulfat-, chemischer Sauerstoffbedarf CSB, der eine Aussage über den Verschmutzungsgrad eines Gewässers oder Abwassers insbesondere hinsichtlich organischer Verunreinigungen liefert, der nach fünf Tagen ermittelte biochemische Sauerstoffbedarf BSB<sub>5</sub>, der Hinweise über die biologische Abbaubarkeit des Gewässers liefert, und Schwermetallgehalte nahezu von allen Deponiebetreibern analysiert wurden, zeigen sich erhebliche Lücken bei Mengenangaben zu organischen

Einzelverbindungen sowie anorganischen und organischen Säuren. Zudem basieren die Angaben zu Kohlenwasserstoffen lediglich auf Untersuchungen von nur zwei bis sechs Deponiebetreibern. Auch über die Sickerwasser-Inhaltsstoffe der in Tabelle 4 aufgeführten dritten und vierten Gruppe ist bislang nur wenig bekannt. In Haus- und Sondermülldeponien muss aufgrund der mit vertretbarem Aufwand nicht kontrollierbaren Einbringung [92] der Abfälle neben wässrigen Lösungen von Netzmitteln (Detergentien, Waschmitteln) mit Aromaten und Kohlenwasserstoffen aus Kleingebinden gerechnet werden, die eine Beeinträchtigung der polymeren Abdichtung nach sich ziehen können.

Zieht man den in der Richtlinie DVS 2205 Teil 1 [57] angegebenen konstruktiven Abminderungsfaktor  $A_2$ , der dem reziproken Resistenzfaktor  $f_{CR}$  entspricht, für den Medieneinfluss vergleichend heran, stellt man fest, dass für die Gruppe der Kohlenwasserstoffe Untersuchungsergebnisse einiger weniger stellvertretender Kohlenwasserstoffe vorliegen. Das gleiche gilt für die Gruppe der organischen Säuren. Umfassendere Ergebnisse wurden dagegen für die Gruppe der anorganischen Säuren ausgewertet. Untersuchungen über die komplexe und gleichzeitige Einwirkung zusammengesetzter Medien aus Bestandteilen der vorgenannten Gruppen 1 bis 4 liegen bisher nicht vor.

Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass der Deponiekörper starken zeitlichen und biochemischen Veränderungen unterliegt. In seiner Anfangsphase wird nach ersten Ablagerungen die "saure Gärung" durchlaufen, bei der acidogene Bakterien die organischen Bestandteile in organische Säuren wie z. B. Buttersäure oder Essigsäure umwandeln. Essigsäure etwa kann eine leichte Quellung des Polyethylens bewirken und bei erhöhter Temperatur Spannungsrissbildung auslösen. Die organischen Säuren wiederum werden nach dem Übergang zur Methangärung weitgehend zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Aufgrund des langsamen Populationswachstums der Methanbakterien versäuert das Sickerwasser, wobei der pH-Wert auf Werte um 5,5 bis 6,5 sinkt. Hierdurch werden bevorzugt Metalle wie Calcium und Eisen aus dem Abfall heraus gelöst, was deren hohen Anteile in Sickerwasseranalysen bestätigen.

Die Methanbakterien gelangen mit dem Sickerwasserfluss in das Drainagesystem und werden fortgespült. An ihre Stelle treten Mikroorganismen, die durch ihren Stoffwechsel Ablagerungen im Drainagesystem verursachen. Unmittelbar auf der Zellwandung der Mikroorganismen herrscht ein alkalisches Milieu, an dem im sauren Sickerwasser gelöste Metalle wie Calcium und Eisen als unlösliche carbonatische und sulfidische Verbindungen ausfallen [93]. Letztere, welche aufgrund anaerober bakterieller Sulfatreduktion ein Sulfidreservoir schaffen, sollen nach [94, 95] wiederum das Polymer vor oxidativem Abbau schützen.

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass Oxidation auch durch die katalytische Wirkung von Übergangsmetallionen hervorgerufen werden kann, wobei unterschiedliche Mechanismen ablaufen. Zu den oxidativ wirksamsten Metallen zählen Kupfer, Mangan, Kobalt, Eisen und Blei. Metallionen des Eisens und des Kobalts z.B. bilden mit Sauerstoff einen Komplex, der in einer weiteren Stufe mit dem Polymeren unter Bildung freier Radikale reagiert [83].

Schließlich finden sich im Sickerwasser Inhaltsstoffe, die im Zuge der biologischen Aktivitäten des Deponiekörpers schwer oder gar nicht abbaubar sind. Hierzu zählen quellend wirkende aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Spannungsrissskorrosion wird durch oberflächenaktive Substanzen hervorgerufen, zu denen u.a. die in nicht näher bestimmten Mengen anfallenden Waschmittelreste zählen. Ebenfalls können Halogenkohlenwasserstoffe wie Chlor- oder Bromkohlenwasserstoffe in Polyethylen leicht eindiffundieren und Spannungsrissskorrosion auslösen. Anorganische Salze in Form von Oxidationsmitteln vermögen bei längerer Kontaktierung des Polyethylens und gleichzeitig einwirkender mechanischer Zugbeanspruchung oberflächennahe Risse auszulösen.

Heitz und Henkhaus [8] sowie Dötschel [9] untersuchten das Langzeitverhalten von PE-Schweißnahtverbindungen unter komplexer Beanspruchung. Stellvertretend für reale Sickerwässer wurden eine 2%-ige Netzmittellösung sowie p-Xylol als Vertreter für eine Kohlenwasserstoffverbindung gewählt. Zur Be-



schreibung des Versagenskriteriums unter Chemikalieneinflusses wurde die im Langsamzugversuch ermittelte Zeitstand-Anrissdehnung gewählt. Sie zeigten, dass bei Netzmitteleinfluss, höheren Temperaturen und hohen Dehnungen das spröde Werkstoffversagen früher eintritt, während es bei niedrigen Dehnungen eher in Gegenwart von Lösungsmitteln erfolgt. Es wird zudem davon ausgegangen, dass keine oxidierend wirkenden anorganischen Medien im Deponiekörper eingelagert werden und andere Chemikalien aufgrund der vergleichsweise hohen Verdünnung nur in geringer Konzentration auftreten. Von daher sehen die Autoren eine Überprüfung des Langzeitverhaltens mit Netzmittellösung als vertretbar an.

Eine bei der BAM durchgeführte Untersuchung der Langzeitbeständigkeit von PE- und PP-Schutzmaterialien für Kunststoffdichtungsbahnen von Deponiebasisabdichtungen [95] hingegen geht von realitätsnahen Prüfungen unter Berücksichtigung an der Deponiebasis zu erwartender Bedingungen aus. Abschließend wird in dieser Untersuchung darauf hingewiesen, dass künftige Arbeiten zur Entwicklung eines zeitraffenden und praxisnahen Modellsickerwassers von Gesichtspunkten ausgehen sollen, die die zeitliche Änderung des Milieus an der Deponiebasis berücksichtigen.

## **2.8 Klärungsbedarf in Hinblick auf die Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Schweißnähten von Deponiebasisabdichtungen aus PE-HD**

Bisherige Untersuchungen beschränken sich schwerpunktmäßig auf den homogenen Dichtungsbahnen-Grundwerkstoff, dessen Gefüge nicht durch den Schweißprozess beeinflusst ist. Zur Ermittlung von Standzeiten unter Einwirkung einzelner Medien wird dabei bevorzugt eine 2 %-ige wässrige Netzmittellösung verwendet. In gleicher Weise geht man bei der Prüfung von Schweißnähten vor. Diese werden in der Regel einer Schälbeanspruchung unterworfen; zwar ist diese Beanspruchungsform realitätsfremd, aber prüftechnisch schärfer und nach Lüders [95] die Schweißnahtgüte besser differenzierend. Über den Einfluss von Mediengemischen auf die Standzeit von Schweißnähten wurde bislang nur sporadisch berichtet.

Keine Berücksichtigung finden in diesen Untersuchungen einerseits realitätsnahe Scherbeanspruchungen, wie man sie im Scherversuch aufbringen kann, und andererseits die gleichzeitige Einwirkung deponiesickerwassertypischer Medien. Darüber hinaus liegen nur unzureichende morphologische Erkenntnisse unter Berücksichtigung von Nahtgeometrie und Werkstoffmorphologie zum Rissort und -verlauf vor.

Um neben den existierenden, vorwiegend das mechanische Verhalten betreffenden Beurteilungskriterien sicherere Grundlagen für die Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Schweißnähten in Deponiebasisabdichtungen aus PE-HD zu schaffen, lag es nahe, neben der Ermittlung medienspezifischer Standzeiten mittels mikrostruktureller und physikochemischer Untersuchungen nicht nur die durch die gleichzeitige Einwirkung mechanischer Spannungen und aggressiver deponiesickerwassertypischer Medien verursachten Versagensmechanismen zu ermitteln, sondern auch Vorschädigungen, die bei zunächst noch unverändertem mechanischen Verhalten die Dauerhaftigkeit einschränken. Hierzu zählen Gefügeveränderungen infolge Quellung, oxidativer Schädigung und Spannungsrisskonzentration im Bereich der Überlappschweißnaht und der bei ihrer Herstellung erzeugten Wärmeeinflusszone.

Da zur Erreichung der vorgenannten Zielsetzung keine diese voll abdeckenden handelsüblichen Prüfapparaturen verfügbar sind, waren diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenso zu entwickeln wie die auf die speziellen Belange der Schweißnaht und den angrenzenden Fügeteilwerkstoff abgestimmten Präparationstechniken für die licht- und elektronenmikroskopischen sowie physikochemischen Untersuchungen. Hierauf wird in den Folgekapiteln näher eingegangen.

### **3 Versuchsplanung und -durchführung**

#### **3.1 Vorgehensweise**

Um das im vorigen Abschnitt beschriebene Ziel zu erreichen, war ein abgestuftes Versuchsprogramm erforderlich, in dem zunächst auf mechanisch-technologischem Weg mittels Zeitstand-Zugversuchen unter der Einwirkung verschiedener Medien mit deponiesickerwassertypischen Inhaltsstoffen Überlappschweißnähte aus PE-HD einer kombinierten mechanisch-chemischen Beanspruchung unterworfen werden konnten.

Zu diesem Zweck wurden die im nächsten Abschnitt näher beschriebenen, mit unterschiedlichen Schweißparametern hergestellten Überlappschweißnähte in eine den Anforderungen der den Zeitstand-Zugversuch an Fügeverbindungen in Kunststoffdichtungsbahnen aus Polyethylen regelnden Richtlinie DVS 2226-4 genügende, jedoch für den Medieneinsatz modifizierte Zeitstand-Zugversuchsanlage eingelagert. Die eigens dafür konzipierte Prüfeinrichtung wird im Abschnitt 3.3 erläutert.

Die beim Versagen entstandenen Bruchflächen wurden im ersten Schritt visuell und lichtmikroskopisch hinsichtlich duktiler und spröder Verformungsanteile analysiert. Um darüber hinaus der Ursache für die Lage der Bruchausgangszonen nachzugehen, waren analytisch-morphologische Untersuchungen mit Hilfe der Lichtmikroskopie an Dünnschnitten und der Rasterelektronenmikroskopie an kaliumpermanganatisch geätzten Querschliffen sowie thermoanalytische und infrarotspektroskopische Untersuchungen notwendig. Die letztgenannten beiden Methoden sollten schließlich darüber Aufschluss geben, inwieweit der Werkstoff einerseits durch den Schweißvorgang und andererseits durch die zusätzliche Beaufschlagung höher temperierter Medien strukturell und damit mechanisch beeinträchtigt worden ist.

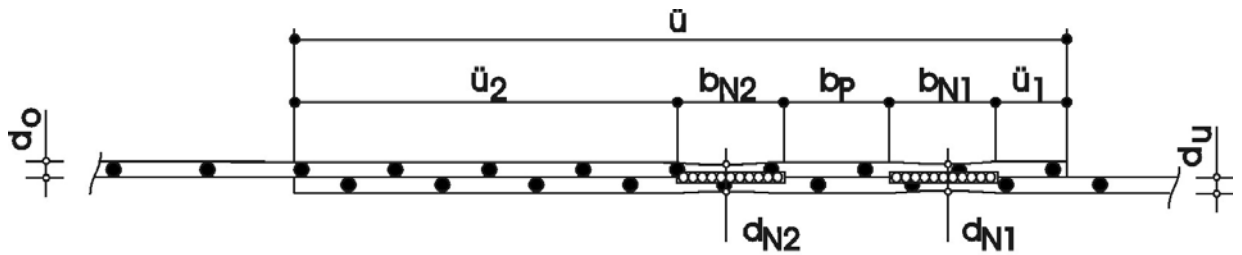
Im Folgenden wird zunächst auf das verwendete Probenmaterial und anschließend auf die Prüfeinrichtung eingegangen.

### 3.2 Probenmaterial

Die für die Untersuchungen notwendigen Schweißnahtproben wurden im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Gemeinschaftsforschungsvorhabens „Einfluss unterschiedlicher Deponiesickerwässer auf die Langzeitfestigkeit an Schweißverbindungen bei Deponiebahntwerkstoffen aus Polyethylen unter besonderer Berücksichtigung des morphologischen, strukturellen und chemisch–physikalischen Werkstoffzustandes im Einflussbereich der Schweißnaht“ durch den Lehrstuhl für Kunststofftechnik (LKT) der Universität Erlangen hergestellt. Untersucht wurden ausschließlich Schweißnähte an aus dem Werkstoff Vestolen A 3512 R hergestellten Dichtungsbahnen. Vestolen A3512R ist ein Polyethylen hoher Dichte, das als Stabilisator ca. 2% Ruß in geperlter Form mit einer Korngröße von 21 nm enthält. Weitere Werkstoffkenndaten können der Tabelle A3 im Anhang entnommen werden. Die Schweißnähte wurden mit einer Heizkeilschweißmaschine des Typs Geoweld Plus der Firma Wegener gefügt.

Insgesamt wurden 18 Probenserien S1 bis S18 unter Variation der aus der im Anhang befindlichen Tabelle A4 ersichtlichen Parameter Schweißgeschwindigkeit, Schweißtemperatur und Andruckkraft hergestellt. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Zeitstand-Zugversuche unter dem Einfluss realer und synthetischer Sickerwässer und für die anschließenden morphologischen Untersuchungen wurden die mit den Bezeichnungen S2 und S7 aufgeführten Probenserien exemplarisch ausgewählt.

Die Auswahl basierte auf im Vorfeld unternommenen Zeitstand-Untersuchungen des LKT Erlangen, das für die beiden genannten Probenserien die geringste Streuung der Standzeiten in 2 %-iger wässriger Netzmittellösung mit deionisiertem Wasser und Arkopal N 100 bei Temperaturen von 60 und 95°C festgestellt hatte. Darüber hinaus erfüllen diese Proben mit einem zwischen 0,2 und 0,8 mm eingehaltenen Fügeweg  $s_f$  die Anforderungen der nach DVS 2225-4 festgelegten Schweißnahtgeometrie (Bild 21) für Überlappnähte mit Prüfkanal. Der Fügeweg  $s_f$  ist die Differenz aus der Summe der Dicken  $d_o$  und  $d_u$  der beiden verschweißten Kunststoffdichtungsbahnen minus der Dicke  $d_{N1}$  oder  $d_{N2}$  der jeweiligen Teilnaht.



Bahndicke $d_O$ , $d_U$	$\geq 2,5 \text{ mm}$
Überlappung vorn ( $\ddot{u}_1$ )	$5 \text{ mm} \leq \ddot{u}_1 < 15 \text{ mm}$
Überlappung hinten ( $\ddot{u}_2$ )	$\geq 40 \text{ mm}$
Breite der Teilnähte ( $b_{N1}$ , $b_{N2}$ )	$> 15 \text{ mm}$
Breite des Prüfkanals ( $b_p$ )	$\geq 10 \text{ mm}$
Dicke der Naht ( $d_{N1}$ , $d_{N2}$ )	$\geq (d_O + d_U) - 0,8$ $\leq (d_O + d_U) - 0,2$

Bild 21: Geometrie einer nach Richtlinie DVS 2225-4 gefertigten Überlappschweißnaht mit Prüfkanal

Die Serien S2 und S7 unterscheiden sich, wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, dadurch, dass die Schweißnaht S2 mit der vergleichsweise niedrigen Schweißgeschwindigkeit von 0,5 m/min und mit 350°C einer um 50 K höheren Schweißtemperatur als die Schweißnaht S7 gefertigt wurde. Die Andruckkraft betrug bei S2 0,5 kN und bei S7 1,0 kN. Betrachtet man zunächst nur die Parameter Schweißgeschwindigkeit und -temperatur, wird deutlich, dass der Energieeintrag pro Zeiteinheit bei S2 höher ist als bei S7 und damit das in den schmelzförmigen Zustand überführte Volumen ebenfalls größer ist, was bereits augenscheinlich in den in den Bildern 24 und 25 dargestellten kaliumpermanganatisch geätzten Anschliffen aus der sich als Schmelzbereich abgrenzenden Fläche ersichtlich ist. Die Andruckkraft bestimmt darüber hinaus neben dem sich einstellenden Fügeweg und damit der Fügenahtgeometrie zwangsläufig die in Form des Schweißwulstes je nach Schmelzeangebot ausgetriebene, überschüssige Schmelze.

Des Weiteren wurde die Probenserie S6 aufgrund der zu erwartenden höchsten thermischen Belastung wegen der niedrigen Schweißgeschwindigkeit und

hohen Schweißtemperatur für thermoanalytische Referenzuntersuchungen herangezogen. Die Schweißparameter und Fügenahtgeometrien der genannten Serien sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Proben- serie	Schweiß- geschwindigkeit [m/min]	Schweiß- temperatur [°C]	Andruck- kraft [kN]	$d_o+d_u$ [mm]	$s_f$ [mm]
S2	0,5	350	0,5	5,25	0,80
S7	1,5	300	1,0	5,20	0,21
S6	0,5	450	1,0	5,22	1,90
$d_o$ = Dicke der oberen Kunststoffdichtungsbahn $d_u$ = Dicke der unteren Kunststoffdichtungsbahn $s_f$ = Fügeweg					

Tabelle 6: Schweißparameter der für die Untersuchungen ausgewählten Schweißnähte der Serien S2 und S7. S6 wurde für thermoanalytische Referenzuntersuchungen herangezogen.



Bild 22: Übersichtbild der beiden Teilnähte einer Schweißnaht der Serie S2; kaliumpermanganatisch geätzter Anschliff, lichtmikroskopische Aufnahme



Bild 23: Übersichtbild der beiden Teilnähte einer Schweißnaht der Serie S7; kaliumpermanganatisch geätzter Anschliff, lichtmikroskopische Aufnahme



### 3.3 Zeitstand-Zugprüfanlage

Für die Zeitstand-Zugprüfungen wurde eine den Anforderungen der DVS 2226-4 genügende Prüfeinrichtung mit zwölf Prüfplätzen verwendet. Um die Probekörper in aggressiven Medien wie realen Sickerwässern oder aus Chemikalien zusammengesetzten Prüfflüssigkeiten einlagern zu können, wurde jeder Prüfplatz mit jeweils einem Glaszylinder ausgestattet, so dass jede Probe für sich samt feststehender (unterer) und ziehender (oberer) Klemmen vollständig von temperiertem Medium umgeben war. Der schematische Versuchsaufbau ist Bild 24 zu entnehmen.

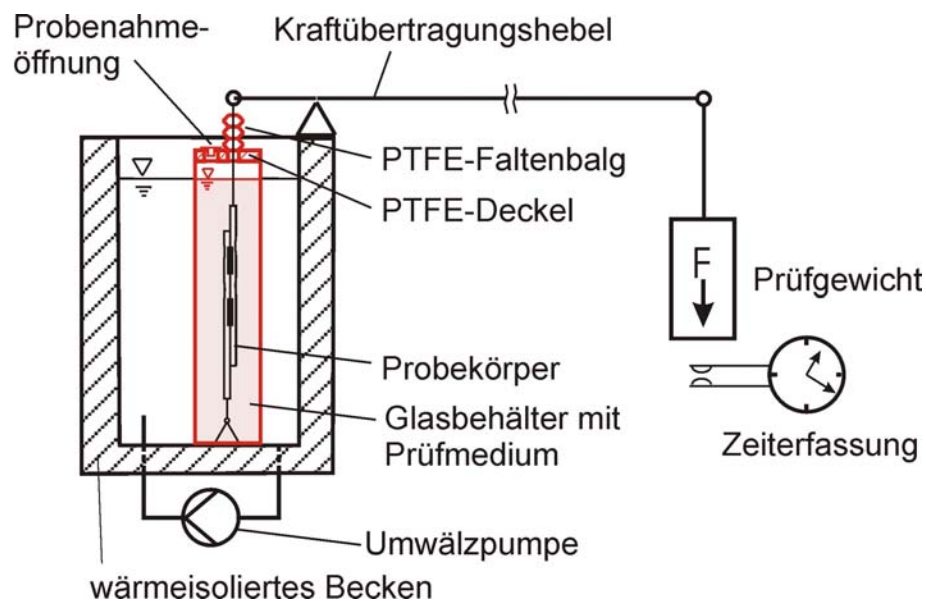


Bild 24: Schematische Darstellung der Prüfeinrichtung für den Zeitstand-Zugversuch nach DVS 2226-4, modifiziert für den Einsatz aggressiver Medien

Da Dichtungsbahnen an der Deponiebasis nur auf der dem Abfall zugewandten Seite mit dem Sickerwasser der Deponie beaufschlagt sind, stellt die Art der Probeneinlagerung in der Zeitstand-Zugprüfeinrichtung eine Abweichung von den realen Verhältnissen dar. Im Hinblick auf das Bestreben, Langzeitprüfungen durch verschärfende Randbedingungen zeitraffend zu gestalten, indem man das Beanspruchungsspektrum auf der Seite der nicht mecha-

nischen Belastungen – hier also der Temperatur und der chemischen Beanspruchung – verschärft, ist die allseitige Medieneinwirkung durchaus erwünscht, wird doch nunmehr das zu prüfende Probenmaterial von allen Seiten mit dem Prüfmedium kontaktiert.

Bis zum Erreichen der Querschnittsmitte der Proben, wo die Konzentration des Permeenten bis unmittelbar vor dem Vordringen hierher Null ist, ist der permeationsbestimmende Konzentrationsgradient durchaus mit dem in einer Deponiebasisabdichtung wirksamen vergleichbar, im hier beschriebenen Versuch allerdings bezogen auf die halbe Dicke der Bahn. Zudem kann ein „Abfließen“ des Permeenten auf der Rückseite der Dichtungsbahn, wie es bei der Deponieabdichtung stattfindet, hier nicht auftreten. Insofern stellt sich der Gleichgewichtszustand an Medienaufnahme gegenüber der Realität zum einen in deutlich verringerter Zeit und zudem auf einem deutlich höheren Niveau ein. Anstelle eines permanenten Gradienten im Falle der Deponieabdichtung stellt sich im Laborversuch im Zuge der Zeit ein gradientenfreier Sättigungszustand ein. Somit stellt die allseitige Kontaktierung der Proben in der Zeitstand-Zugprüfeinrichtung einen beschleunigten Angriff dar.

Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung war die Möglichkeit, bei einer gewählten Medientemperatur theoretisch jeden Prüfplatz mit einem eigenen Medium zu befüllen, wobei in der Regel aus statistischen Erfordernissen jeweils sechs Prüfplätze mit dem gleichen Medium befüllt waren. Die Zylinder wurden mit einem aus dem hoch medien- und temperaturbeständigen Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellten Deckel verschlossen. Das für die Lastaufbringung nötige Gestänge des Hebelsystems mit dem Übersetzungsverhältnis von 1 : 10 wurde durch eine im Deckel eingebrachte Bohrung hindurchgeführt und mittels kraftarm verformbarem, Längsbewegungen zulassendem PTFE-Faltenbalg abgedichtet. Eine weitere verschließbare Öffnung im Deckel diente der Probenahmemöglichkeit der in den Behältern enthaltenen Medien, um chemische Veränderungen über die Versuchsdauer analytisch verfolgen und die Temperaturverteilung im drucklos betriebenen Probenraum messtechnisch überprüfen zu können.

Die analytische Erfassung der Inhaltsstoffe war u. a. deshalb angezeigt, weil die Probenraumkapselung zwecks Nichtverfälschung der mechanischen Beanspruchung an den Gestängedurchführungen nicht hermetisch war, was anhand der nicht vernachlässigbaren Flüssigkeitsverluste in den Zylindern ablesbar war. Sie wurden regelmäßig so ausgeglichen, dass die Proben dauerhaft und vollständig vom Medium umgeben waren. Mithin waren je nach Inhaltsstoff Aufkonzentrationen bzw. Verflüchtigungen zu erwarten, über deren Ausmaß das begleitende Analysenprogramm Informationen liefern sollte.

### **3.4 Zeitstand-Zugversuche**

Zur Ermittlung des Zeitstand-Zugverhaltens in Form von Zeitstandkurven analog zu Bild 15 wurden die Zeitstand-Zugversuche nach der Richtlinie DVS 2226-4 ohne messtechnische Erfassung der Dehnung durchgeführt, weil dies im Falle der deponietypischen Doppelschweißnaht keine sinnvoll verwertbaren Zusatzinformationen ergeben hätte. In für Schweißnahtprüfungen üblicher Form wurde lediglich festgestellt, nach welcher Zeit der Bruch der Probe in Abhängigkeit von der Prüfspannung stattfindet.

Nach der Richtlinie DVS 2226-4 sind die Prüfspannungen für in 2%-iger wässriger Netzmittellösung aus deionisiertem Wasser und Arkopal N 100 geprüfte Schweißverbindungen so zu wählen, dass ausschließlich verformungsarme Zeitstandbrüche in Form von Sprödb Brüchen auftreten. Wird dies nicht eingehalten, sind entsprechend niedrigere Prüfspannungen zu wählen. Gemäß Richtlinie ist ein Bruch dann als Sprödbbruch definiert, wenn mindestens 30% der Bruchfläche spröden Charakter aufweisen.

Wie Vorversuche ergaben, ließ sich dies im vorliegenden Fall mit Prüfspannungen von maximal  $5,5 \text{ N/mm}^2$  erreichen. Um Aussagen über die für das Bruchversagen erforderliche Aktivierungsenergie zu erlangen, für die Neigung der Zeitstandkurven ein Maß ist, wurde zu deren Feststellung als zweite Prüfspannung  $4,0 \text{ N/mm}^2$  gewählt.

### 3.5 Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten

Da reale Sickerwässer erfahrungsgemäß in ihrer Zusammensetzung selbst bei ein und derselben Deponie über die Zeit nicht unerheblich in ihrer Zusammensetzung schwanken und zudem durch die Vielfalt ihrer Inhaltsstoffe im Hinblick auf das synergistische Zusammenwirken und die Langzeitstabilität ihrer Zusammensetzung unwegsam sind, wurde der Gedanke, sie in das Versuchsprogramm mit aufzunehmen, verworfen und stattdessen auf labormäßig angemischte, in ihren Hauptbestandteilen realen Sickerwässern nachgestellte Prüfflüssigkeiten zurückgegriffen.

Ausgehend von der Zusammensetzung realer Sickerwässer, wie sie aus der Literatur bekannt ist [14, 15, 16, 17] und anhand eigener Untersuchungen an realen Sickerwässern der Deponien Braunschweig-Watenbüttel und Wernigerode-Am Turm bestätigt werden konnten, wurden wässrige Prüfflüssigkeiten mit signifikant erhöhter Konzentration der Hauptinhaltsstoffe hergestellt, um ein forciertes, zeitraffendes Prüfen zu ermöglichen.

Zusätzliche Orientierung lieferten die von der BAM für die Prüfung von Schutzvliesen angegebenen Prüfmedien [95]. Statt des dort angegebenen, für die Spannungssgrissausslösung verwendeten Alkylphenolpolyethylenglykolethers wurde ein Dibutylphthalat als Vertreter der Gruppe der in Sickerwässern häufig vorkommenden Phthalate gewählt. Dies sind im Allgemeinen farblose, wasserunlösliche, schwer flüchtige Flüssigkeiten, die als Weichmacher vor allem für PVC, als fettfreie Schmiermittel, Schaumverhütungsmittel, Lösungsmittel, als Trägerflüssigkeit in Pestiziden, Kosmetika, Parfüms und als Insektenvertreibungsmittel Verwendung finden [96].

Einflüsse durch biologische Aktivitäten, die das Mikromilieu an der Deponiebasis verändern können, wurden wegen ihrer Komplexität nicht berücksichtigt.

Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung der als SiWa 1 bis 5 bezeichneten, labormäßig nach den vorstehenden Gesichtspunkten angemischten Prüfflüssigkeiten.

Der Unterschied zwischen SiWa 1 und 2 besteht darin, dass SiWa 2 zusätzlich zur Zusammensetzung des SiWa 1 zwecks Beschleunigung oxidativer Schädigung des Polymeren 10 Vol.-% Salpetersäure enthält. SiWa 3 entsprach der Zusammensetzung von SiWa 1, enthielt aber kein Dibutylphthalat. Und SiWa 4 wies die Zusammensetzung von 2 auf, ebenfalls ohne Phthalat. SiWa 5 ist eine aus Kohlenwasserstoffen zusammengesetzte Prüfflüssigkeit.

	Bezeichnung und Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten					Einheit
Stoff	SiWa 1	SiWa 2	SiWa 3	SiWa 4	SiWa 5	
	oxidierend	oxidierend	oxidierend	oxidierend	quellend	
Essigsäure	44	44	wie SiWa 1, jedoch ohne Phthalat	wie SiWa 2, jedoch ohne Phthalat	---	g/l
Na-Acetat	40	40			---	g/l
Ameisensäure	32	32			---	g/l
Na-Formiat	149	149			---	g/l
Propionsäure	49	49			---	g/l
Na-Propionat	9	9			---	g/l
Kaliumnitrat	134	134			---	g/l
NaOH	37,5	37,5			---	g/l
Kupfer-II-Nitrat Trihydrat	0,65	0,65			---	g/l
Dibutylphthalat	500	500	---	---	---	µg/l
HNO <sub>3</sub> (Salpetersäure)	---	10	---	10	---	Vol.-%
Chlorbenzol	---	---	---	---	500	mg/l
Toluol	---	---	---	---	520	mg/l
Xylol	---	---	---	---	200	mg/l
pH –Wert	5,16-5,44	4,17-4,66	5,08-5,73	3,96-4,39	4,20-4,96	

Tabelle 7: Zusammensetzung der im Versuchsprogramm verwendeten Prüfflüssigkeiten SiWa 1 bis 5.

Allen Prüfflüssigkeiten ist darüber hinaus gemeinsam, dass neben den im Sickerwasser anzutreffenden Salzen der jeweiligen organischen Säuren das ebenfalls nachgewiesene Kaliumnitrat, dessen Ionen eine oxidierende Wirkung und das Kupfer-II-Nitrat Trihydrat, dessen Übergangsmetallionen eine katalytische Wirkung beim oxidativen Abbau von Polyolefinen zugeschrieben wird, enthalten sind.

Da von einer wärme- und verdunstungsbedingten Veränderung der synthetisch hergestellten Prüfflüssigkeiten während des Versuchszeitraums auszugehen

war, wurden über einen Zeitraum von 98 Tagen versuchsbegleitende Analysen zum zeitabhängigen Gehalt der Hauptinhaltsstoffe Ameisensäure, Essig- und Propionsäure durchgeführt. Die Konzentrationsänderungen der Inhaltsstoffe der Prüflüssigkeiten SiWa 1 und 2 sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst. Es wurde eine geringfügige Konzentrationsabnahme der Ameisensäure beobachtet und in etwas stärkerem Umfang der Essig- und Propionsäure.

Stoff	Methode	SiWa 1 bei 60°C				
		Anfangswert	42 d	70 d	98 d	
Ameisensäure	IC	87,5	82,0	83,4	81,1	g/l
Essigsäure	IC	64,7	55,8	54,9	54,4	g/l
Propionsäure	IC	56,7	45,8	44,1	43,0	g/l
IC = Ionenchromatografie						

Tabelle 8: Zeitabhängige Konzentration der mittels Ionenchromatografie nachweisbaren Hauptinhaltsstoffe in Prüflüssigkeit SiWa1. In den Werten sind sowohl die Anteile der Säuren- als auch die ihrer Salze enthalten.

Stoff	Methode	SiWa 2 bei 60°C				
		Anfangswert	42 d	70 d	98 d	
Ameisensäure	IC	77,2	71,7	73,8	75,1	g/l
Essigsäure	IC	58,7	44,5	42,9	42,7	g/l
Propionsäure	IC	54,6	36,2	30,4	28,6	g/l
IC = Ionenchromatografie						

Tabelle 9: Zeitabhängige Konzentration der mittels Ionenchromatografie nachweisbaren Hauptinhaltsstoffe in Prüflüssigkeit SiWa2. In den Werten sind sowohl die Anteile der Säuren- als auch die ihrer Salze enthalten.

Stoff	Methode	SiWa 5 bei 60°C				
		Anfangswert	28 d	70 d	98 d	
Toluol	HS/GCMS	70	< 1	< 0,001	---	mg/l
Chlorbenzol	HS/GCMS	58	< 1	< 0,001	---	mg/l
m.p-Xylol	HS/GCMS	14	< 1	< 0,001	---	mg/l
HS/GCMS = Headspace/Gaschromatografie mit Massenspektroskopie						

Tabelle 10: Zeitabhängige Konzentration der mittels HS/GC-MS nachweisbaren Kohlenwasserstoffe in Prüflüssigkeit SiWa 5

Der Versuch, Sickerwässer mit Chlorbenzol-, Toluol- und Xylolanteilen (SiWa 5) zu verwenden, scheiterte an den hohen Verdunstungsraten dieser Kohlenwasserstoffe, was an den in Tabelle 10 aufgeführten Konzentrationsänderungen zu sehen ist. Sie liegen für reines Chlorbenzol, Toluol und Xylol bei einer Temperatur von 60°C zwischen 2,8 und 3,3 g/h. Vorversuche zeigen, dass eine reproduzierbare Versuchsdurchführung mit der vorhandenen apparativen Ausstattung der Langzeitprüfapparatur nicht sichergestellt werden konnte. Berücksichtigt man zudem die aus Tabellenwerken bei 20°C entnehmbaren Wasserlöslichkeiten, die für Chlorbenzol 0,4 g/l, für Toluol 0,5 g/l und für p-Xylol 0,2 g/l betragen, wird ersichtlich, dass derartige Prüfflüssigkeiten nur mit erheblichem apparativen Aufwand beispielsweise unter Zuhilfenahme geregelter Dosiereinrichtungen realisiert werden könnte. Aus Kapazitätsgründen und mangels apparativer Ausstattung konnte dieser Weg im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

### **3.6 Ergebnisse der Zeitstand-Zugversuche**

Die mit einer Prüfspannung von 5,5 N/mm<sup>2</sup> in die Prüfflüssigkeiten SiWa 1 und 2 eingelagerten Proben der Probenreihen S2 und S7 zeigten Versagen im Grundmaterial am Übergang zur Schweißnaht im Kerbgrund des Schweißwulstes.

Bei einer Prüfspannung von 4,0 N/mm<sup>2</sup> wurden morphologisch vergleichbare Bruchereignisse nur für Schweißnahtproben der Serie S2 im SiWa 1 und 2 beobachtet. Die Proben der Serie S7 sind nach einer Standzeit von bereits mehr als 20 Monate noch ungerissen.

Da die Proben der Schweißnahtserie S7 in vorausgegangenen Versuchen mit SiWa 1 und 2 stets vergleichsweise längere Standzeiten aufwiesen, wurde an dieser Serie exemplarisch der Einfluss des Phthalats mit dem SiWa 3 überprüft.

In einem weiteren Schritt wurde dem gleichzeitigen Einfluss der im SiWa 4 fehlenden Medien Salpetersäure und Phthalat nachgegangen. Darüber hinaus

wurde die niedrige Prüfspannung von 4,0 N/mm<sup>2</sup> gewählt, um einerseits mit einer zweiten Prüfspannung die Neigung der bruchspezifischen Geraden im Zeitstand-Diagramm ermitteln zu können und andererseits sicherzustellen, dass der Versagensablauf nicht durch Zähbruch beeinflusste Verformungen begleitet wird.

Die in den Sickerwässern sowie die in der Netzmittellösung erzielten Standzeiten sind in Tabelle 11 und grafisch im Zeitstand-Diagramm in Bild 25 dargestellt. Bei den angegebenen Standzeiten handelt es sich um geometrische Mittelwerte. Erfahrungen mit Kunststoffrohrinnendruckprüfungen haben ergeben, dass erhebliche Abweichungen unter gleichen Versuchsbedingungen bei Standzeitversuchen auftreten können und diese einer logarithmischen Normalverteilung unterliegen [97] und daher eine geometrische Mittelwertbildung vorzunehmen ist.

Prüfspannung [N/mm <sup>2</sup> ]	Standzeit t [h] bei einer Medientemperatur von 60°C (geom. Mittelwerte <sup>*1)</sup>									
	SiWa 1		SiWa 2		SiWa 3		SiWa 4		NM <sup>*2)</sup>	
	S2	S7	S2	S7	S2	S7	S2	S7	S2	S7
$\sigma_1 = 5,5$	754	957	632	701	---	2166	---	---	60	199
$\sigma_2 = 4,0$	1592	4832 <sup>↑</sup>	1627	4832 <sup>↑</sup>	---	---	2064	3056 <sup>↑</sup>	151	650
$t_{\sigma_2} / t_{\sigma_1}$	2,1	> 5,0	2,6	> 6,9	---	---	---	---	2,52	3,27

<sup>\*1)</sup> geometrische Mittelwerte, ermittelt aus jeweils 5 Einzelwerten

<sup>\*2)</sup> NM = Untersuchungen mit 2%-iger wässriger Netzmittellösung  
Arkopal N 100 wurden am LKT durchgeführt

<sup>↑</sup> Versuche nicht beendet (Stand 31.10.2003)

Tabelle 11: Standzeiten der Probenreihen S2 und S7 in Stunden in Abhängigkeit von Prüfspannung und Medium bei einer Medientemperatur von 60°C

Die Ergebnisse dokumentieren neben der grundsätzlichen Erkenntnis der Standzeitverlängerung bei Verringerung der Prüfspannung von 5,5 auf 4,0 N/mm<sup>2</sup>, dass die Serie S2 unabhängig von Spannung und Medium durchweg vor Serie S7 versagt, was auf die geometrische und morphologische Ausbildung der Schweißnähte zurückzuführen ist, worauf später eingegangen wird.



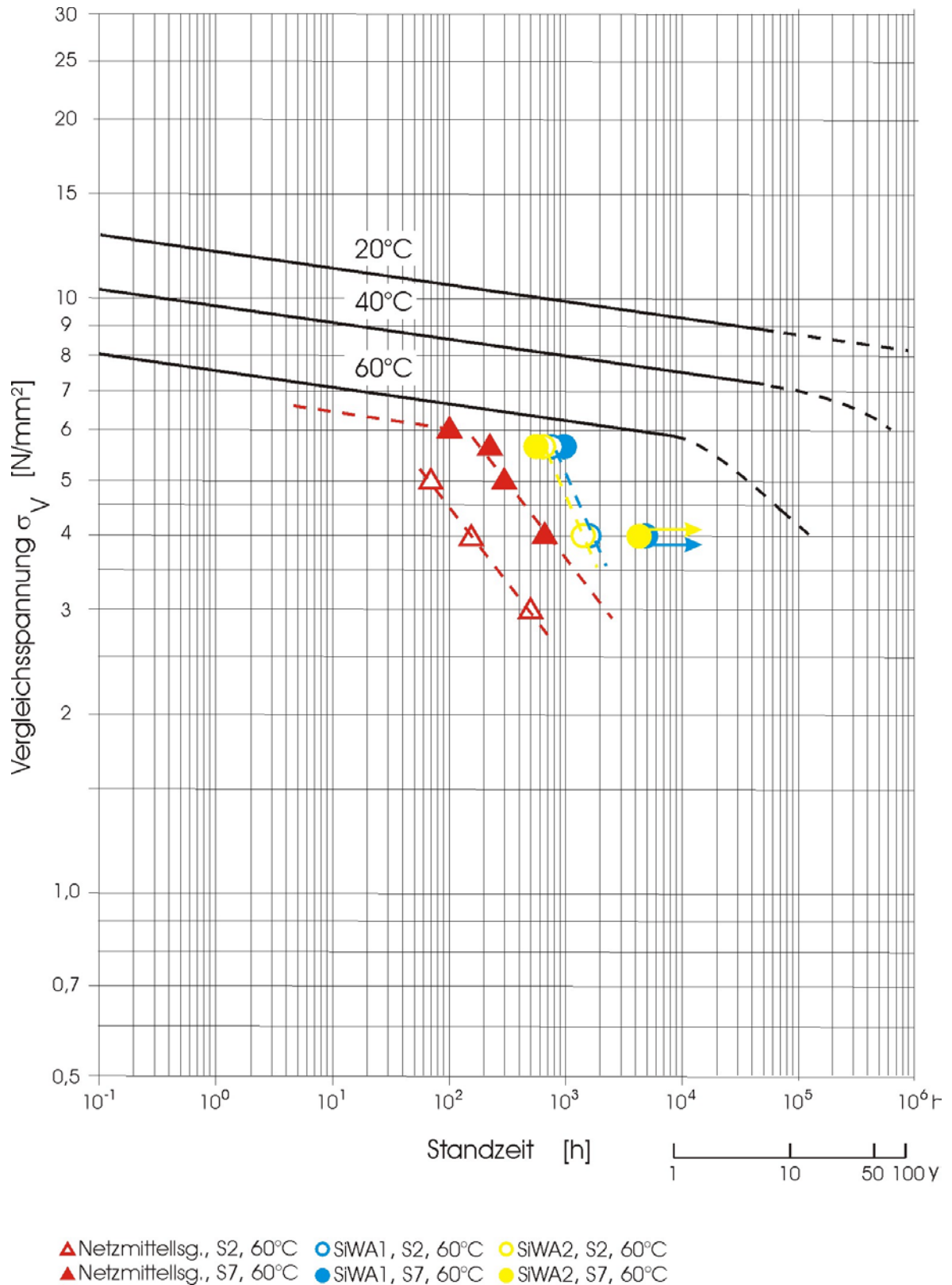


Bild 25: Ergebnisse der Zeitstand-Zugversuche an Probenserien S2 und S7 in den Prüfflüssigkeiten SiWa 1 und 2 sowie in Netzmittellösung bei Prüfspannungen von 4,0 und 5,5 N/mm<sup>2</sup>. Angegeben ist jeweils der geometrische Mittelwert der Standzeiten. Darüber hinaus enthält das Diagramm die bei 20, 40 und 60°C in Wasser ermittelten Zeitstandkurven des in den Untersuchungen verwendeten Polyethylens. Zusammensetzungen der Prüfflüssigkeiten siehe Tabelle 7.

Der standzeitverkürzende Einfluss der im SiWa 2 enthaltenen Salpetersäure zeichnet sich bei einer Spannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  dadurch ab, dass die Serie S2 eine um 20% kürzere Standzeit aufweist als die Serie S7 mit rd. 40% bezogen auf die in SiWa 1 erzielten Zeiten.

Bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  erhöhen sich die geringfügig in SiWa 1 und 2 voneinander abweichenden Standzeiten für die Serie S2 im Vergleich zu den bei  $5,5 \text{ N/mm}^2$  ermittelten um das 2 bis 3-fache, für die Serie S7 beträgt sie in beiden Prüfflüssigkeiten bereits mehr als das 5-fache. Für S7 ist aufgrund laufender Versuche keine Differenzierung möglich.

Hieraus wird deutlich, dass das Versagen bei der Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  nicht auf den ausschließlichen Einfluss der im SiWa 2 enthaltenen Salpetersäure zurückgeführt werden kann, zumal die Standzeiten im SiWa 1 sogar etwas länger sind als in SiWa 2; vielmehr spielen geometrie- und morphologiebedingte, in der Schweißnahtausbildung zu suchende Ursachen eine zusätzliche Rolle.

Der Einfluss des Phthalats kommt an den mit den Prüfflüssigkeiten SiWa 3 und 4 beaufschlagten Schweißnähten zum Tragen (siehe Tabelle 12). Für die Serie S7 erhöht sich aufgrund des fehlenden Phthalats die Standzeit bezogen auf das SiWa 1 bei einer Spannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  um das 3-fache. Bei einer Spannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  im SiWa 4 bezogen auf SiWa 1 um das 1,3-fache für die Serie S2. Ein Vergleich der Ergebnisse zwischen SiWa 4 und 1 ist zulässig, da die Salpetersäure bei dieser Prüfspannung das Versagensgeschehen offensichtlich nicht signifikant beeinflusst.

Obwohl die 2%-ige wässrige Netzmittellösung Arkopal drastisch kürzere Standzeiten mit sich bringt, wird die gleiche probenabhängige Tendenz des Versagens erkennbar. Die Serie S2 versagt stets deutlich früher als S7.

Dass sich der Chemikalieneinfluss der Salpetersäure mit abnehmender Spannung vermindert, kann auf die niedrigere Dehnung des Gefüges und damit auf eine geringere Anzahl von Fehlstellenbildungen in der Oberfläche des Kunststoffes zurückgeführt werden. Zudem verfügt die Salpetersäure mit einer Ober-

flächenspannung von  $\sigma = 51,7 \text{ mN/m}$  im Vergleich zum Dibutylphthalat eine nur halb so große Benetzungsfähigkeit (siehe Tabelle 1). Letzteres weist darüber hinaus mit  $19 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$  eine dem Polyethylen nahe kommenden Löslichkeitsparameter  $\delta$  auf, für das Parameter zwischen  $16,2$  und  $17,2 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$  angegeben werden (siehe Tabelle 2).

Die vorliegende Arbeit konnte sich aus Gründen der dafür zu begrenzten Prüfstellenanzahl nicht mit der Ermittlung kompletter Zeitstandfestigkeitskurven bei unterschiedlichen Temperaturen befassen, aufgrund derer gemäß dem Zeittemperaturverschiebungsgesetz sehr zuverlässig auf Zeiträume von 50 Jahren und mehr extrapoliert werden kann. Zur Ermittlung grundlegender Zusammenhänge zwischen Schweißparametern, chemischen Einflüssen von Sickerwässern und ihrer charakteristischen Inhaltsstoffe, des Zugbeanspruchungsniveaus und den morphologischen, versagensrelevanten Strukturveränderungen wurden für die Prüfflüssigkeiten SiWa 1 und 2 an den Schweißnahtserien S2 und S7 daher nur jeweils zwei Messpunkte bei einer Zugspannung von  $4,0$  bzw.  $5,5 \text{ N/mm}^2$  ermittelt und in das Zeitstanddiagramm in Bild 25 eingetragen.

Die durch die Messpunkte gelegten Geraden sind gestrichelt dargestellt, da ihre Lage aufgrund der großen Streuung nicht hinreichend abgesichert ist. Hierfür wäre es erforderlich, weitere Standzeiten bei anderen Spannungen zu ermitteln. Zudem sind die zweiten bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  für die Kombinationen SiWa 1 und S7 bzw. SiWa 2 und S7 angegebenen Punkte wegen bisher nicht eingetretenen Bruchgeschehens nicht endgültig und von daher mit einem Pfeil in Richtung höherer Zeiten markiert.

## **4 Fraktografische, morphologische und analytische Untersuchungen**

### **4.1 Allgemeines**

Morphologischen und analytischen Untersuchungen an den im Zeitstand-Zugversuch gerissenen Schweißnahtproben gingen jeweils visuelle Betrachtungen mit dem unbewaffneten Auge und fraktografische Betrachtungen der Bruchflächen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie voraus. Da Fraktografie und Morphologie untrennbar miteinander verbunden sind, schließt sich jeweils unmittelbar an die Ausführungen über die Betrachtung der Bruchflächen die Beschreibung der im Hinblick auf die Morphologie gewonnenen Erkenntnisse an. Morphologische Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie wurden sowohl an senkrecht zur Bruchfläche entnommenen Dünnschnitten als auch an chemisch geätzten Querschliffen vorgenommen. Rasterelektronenmikroskopische Betrachtungen erfolgten ebenfalls an geätzten Querschliffen, jedoch im bruchflächennahen Bereich.

In einem weiteren Schritt wurden ergänzende analytische Methoden wie Thermoanalyse und Infrarot-Mikroskopie eingesetzt, um physikochemische Erkenntnisse über die Medieneinwirkungen auf Morphologie und Versagensgeschehen des Polymeren zu gewinnen.

Die morphologischen und analytischen Untersuchungen wurden gemäß Bild 26 an untersuchungsmethodisch geeigneten Probekörperformen durchgeführt. Während für die Herstellung durchstrahlbarer Proben für die Durchlicht- und IR-Mikroskopie Dünnschnitte mit Dicken von etwa 3 bzw. 50  $\mu\text{m}$  mittels Kryomikrotom angefertigt wurden, wurden für die Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie massive, blockförmige Proben mit herkömmlicher, metallografischer Anschliffpräparation unter Verwendung geeigneter Schleifpapiere und Poliersuspensionen mit anschließender chemischer Ätzung hergestellt. In den Folgeabschnitten wird auf die jeweils eingesetzten Präparationsmethoden zur Herstellung entsprechender Probekörper eingegangen.

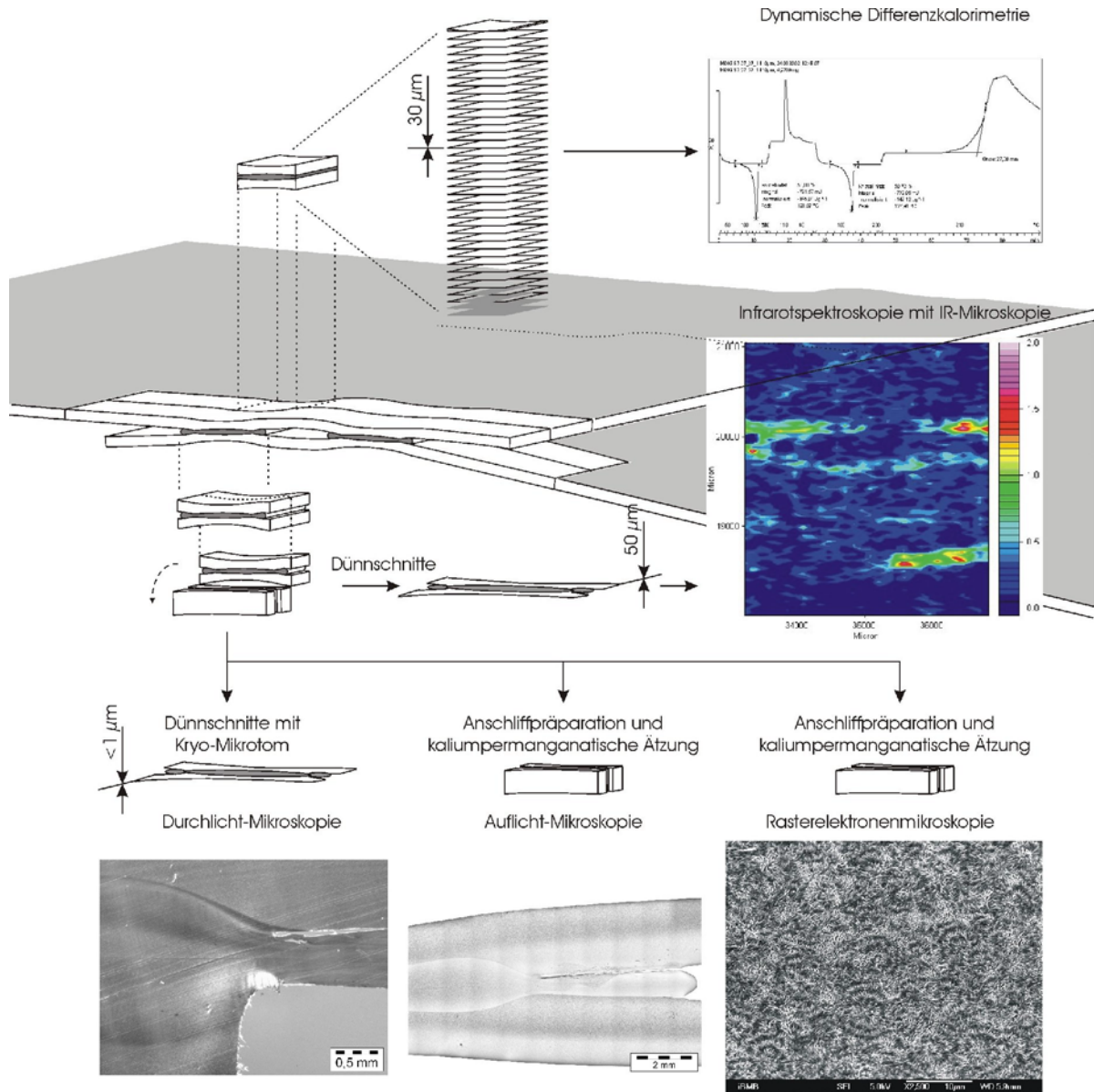


Bild 26: Zerlegung einer Überlappschweißnaht mit Prüfkanal in für mikroskopische und analytische Untersuchungen geeignete Probekörper

## 4.2 Visuelle Bruchflächenbetrachtung

Eine Zuordnung zu den im doppeltlogarithmischen Zeitstanddiagramm für das duktile und spröde Bruchverhalten charakteristischen Geraden wird mittels visueller Betrachtung der Bruchflächen vorgenommen. So sind die bei einer Spannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  entstandenen Bruchflächen zweifelsohne dem steileren, dem das Sprödbbruchverhalten beschreibenden Geradenast zuzuordnen. Die auf die höhere Spannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  zurückzuführenden, semiduktil ausgebildeten Bruchflächen hingegen liegen am Beginn der steilen Geraden nahe dem Übergangsbereich. Die Richtlinie DVS 2203-4 definiert für in 2%-iger wässriger Netzmittellösung aus deionisiertem Wasser und Arkopal N 100 geprüfte Schweißverbindungen verformungsarme Zeitstandbrüche bereits dann als Sprödbbruch, wenn mindestens 30% der Bruchfläche spröden Charakter aufweisen. Mit dieser Definition sind die hier bei einer Prüfspannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  erzeugten Bruchflächen dem Sprödbbruchbereich zuzuordnen.

Während duktile Brüche eine faserige Oberflächenstruktur aufweisen, erscheinen Sprödbbruchflächen makroskopisch glatt und gehen mit vergleichsweise kleinen Verformungen in der Bruchebene einher. Sind die Sprödbbruchflächen zudem matten Glanzes, enthalten sie Rauigkeiten mit einer Rautiefe oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts [98].

Die bei einer Prüfspannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  gerissenen Proben zeigen bei visueller Betrachtung nur in Teilbereichen des Querschnitts typische Sprödbbruchflächen. Der duktile Werkstoff wird unter den gegebenen Randbedingungen Last, Temperatur und Medium zunächst fibrillar verstreckt und spleißt im Zuge des Deformationsprozesses schließlich zu einzelnen, infolge der Querkontraktion sich einschnürenden Faserbündeln auf. Mit weiterer Verformung bildet sich um die im Querschnitt mittig liegende Bruchfläche eine einseitig zum Bruchausgang hin offene, schlauchförmige Formation nebeneinander liegender Faserbündel aus, die schließlich beim Erreichen ihrer Festigkeit vom Grundwerkstoff abreißen.

Unterwirft man die Proben hingegen einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$ , ist das Werkstoffversagen von einem Sprödbbruch geprägt, was beispielhaft in Bild 27 dargestellt ist. Duktile Anteile beschränken sich auf den unmittelbaren Randbereich. Darüber hinaus treten stellenweise erkennbare rastlinienförmige Bruchstrukturen auf, die die Zeitabhängigkeit des Bruchgeschehens dokumentieren.

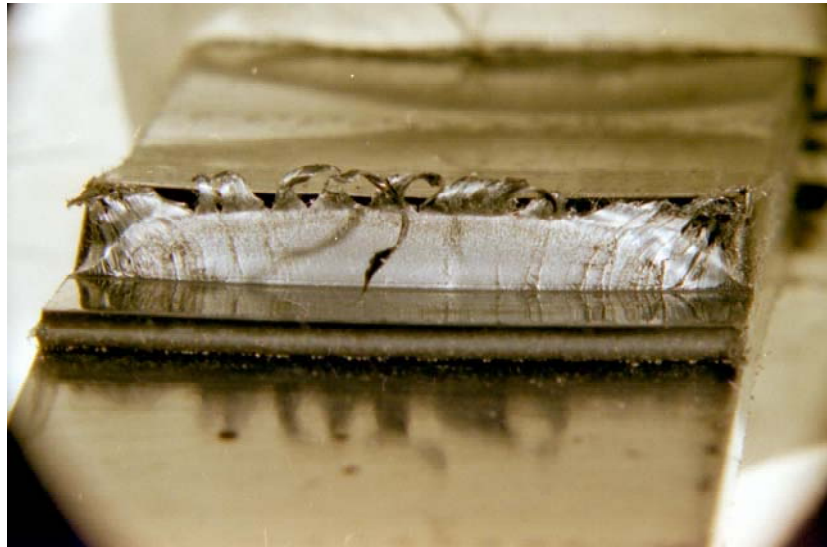


Bild 27: In Prüfflüssigkeit SiWa 2 eingelagerte, nach 6,4 Monaten bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  gerissene Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.23); beginnend am Schweißwulst ausgeprägter Sprödbbruch; zum Rand hin übergehend in duktilen Abriss

### **4.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen**

#### **4.3.1 Bruchflächenbetrachtung**

Die auflichtmikroskopische Betrachtung der Bruchflächen an kompakten Proben liefert zunächst einen Überblick über die in den Bruchquerschnitten unterschiedlich ausgebildeten Bruchformationen, die duktile, semiduktile und spröde Bruchanteile aufweisen.

Während die Bilder 28 bis 30 exemplarisch die Bruchflächen bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  in den Prüfflüssigkeiten SiWa 1, 2 und 4 gerissener Schweißnahtproben in chronologischer Abfolge des Risszeitpunkts zeigen, sind in den Bildern 31 bis 33 bei einer Prüfspannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  in

den Prüfflüssigkeiten SiWa 1, 2 und 3 entstandene Bruchbilder analog abgebildet.

Unabhängig von der Probenserie S2 oder S7 unterscheiden sich die bei Prüfspannungen von 4,0 und 5,5 N/mm<sup>2</sup> entstandenen Bruchflächen zunächst dadurch, dass - wie ansatzweise bereits visuell erkennbar - die duktilen Anteile, gekennzeichnet durch verstrecktes, fibrillar ausgebildetes Material, bei der höheren Prüfspannung erwartungsgemäß flächenmäßig größer ausfallen.

So werden die bei der Spannung von 5,5 N/mm<sup>2</sup> ausgebildeten Sprödbbruchflächen häufiger durch schmale, parallel zum Bruchverlauf ausgerichtete, duktile Zonen unterbrochen. In der der Bruchausgangszone gegenüberliegenden Randzone ist bei allen Probekörpern eine ausgeprägte Ver Streckung der Außenhaut des Polymers zu beobachten.

Bei beiden Prüfspannungen bilden sich partiell elliptisch, nahezu querschnittserfassende Brüche mit linienförmigem Bruchausgang am Schweißwulst im in axialer Richtung verstreckten Querschnitt des Probekörpers aus. Diese Form der Bruchflächenausbildung ist auf die querkontraktionsbedingte Einschnürung des im Ausgangszustand rechteckförmigen Probekörpers zurückzuführen. Am Rissausgangsbereich ist zudem eine einseitige Dehnungsbehinderung durch die unmittelbar benachbarte querschnittserweiterte Fügezone vorhanden, an der im Augenblick der Anrissbildung eine sofortige Entlastung dieses höchst belasteten Bereichs erfolgt.

Die Orientierung der insbesondere bei den unter der Last von 5,5 N/mm<sup>2</sup> entstandenen Bruchflächen rissbegleitend aufgetretenen duktilen, zipfelförmig ausgebildeten Ver Streckungen in der Bruchfläche geben Aufschluss über die Richtung des Bruchverlaufs. Sie sind in der Regel senkrecht zur Bruchausbreitung angeordnet.



Bei einer Spannung von 4,0 N/mm<sup>2</sup> entstandene Bruchflächen:

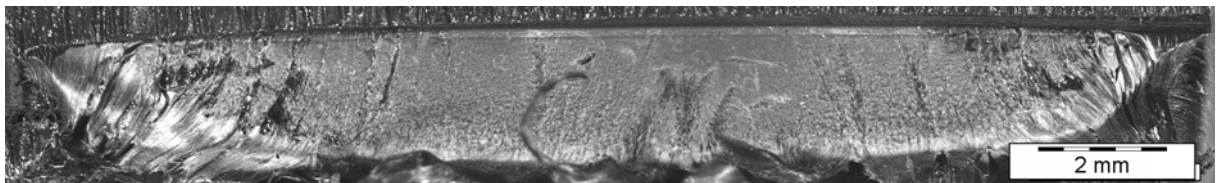


Bild 28: Bruchfläche der Probe S2.23, Riss nach 1544 Stunden in SiWa 2, 4,0 N/mm<sup>2</sup> (SiWa 2 = SiWa 1+HNO<sub>3</sub>)

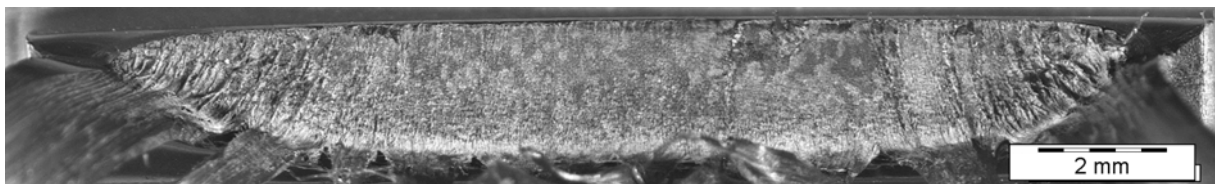


Bild 29: Bruchfläche der Probe S2.22, Riss nach 1720 Stunden in SiWa 1, 4,0 N/mm<sup>2</sup> (SiWa 1)

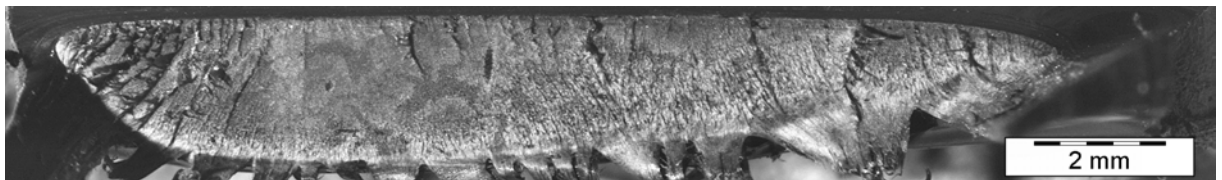


Bild 30: Bruchfläche der Probe S2.54, Riss nach 2496 Stunden in SiWa 4, 4,0 N/mm<sup>2</sup> (SiWa 4 = SiWa 1+HNO<sub>3</sub>-Phthalat)

Bei einer Spannung von 5,5 N/mm<sup>2</sup> entstandene Bruchflächen:

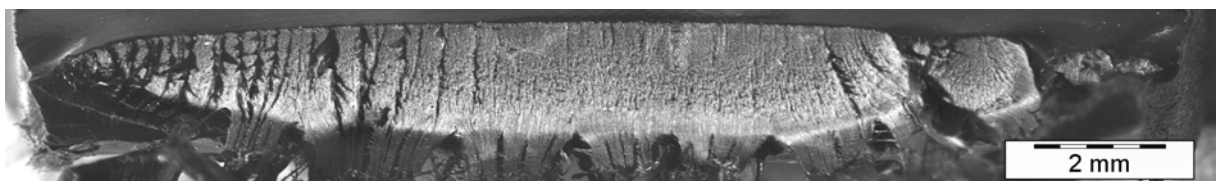


Bild 31: Bruchfläche der Probe S7.11, Riss nach 616 Stunden in SiWa 2, 5,5 N/mm<sup>2</sup> (SiWa 2 = SiWa 1+HNO<sub>3</sub>)

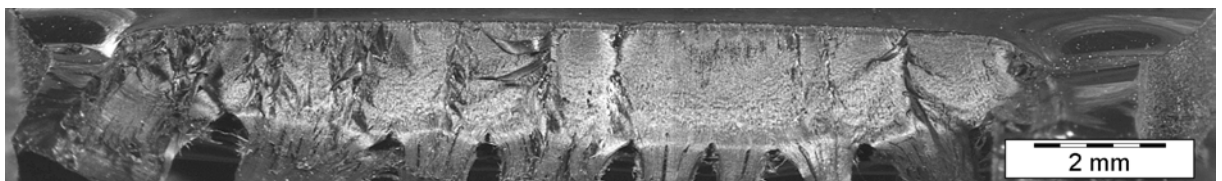


Bild 32: Bruchfläche der Probe S2.04, Riss nach 728 Stunden in SiWa 1, 5,5 N/mm<sup>2</sup> (SiWa 1)

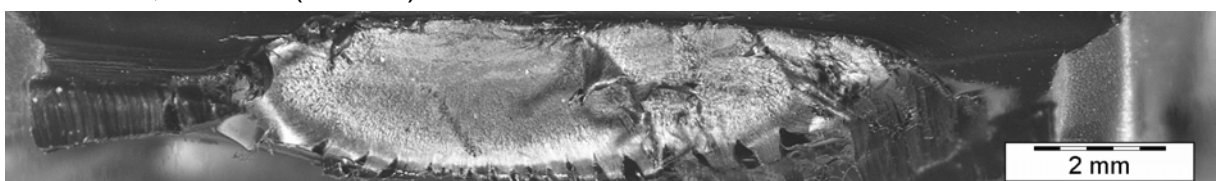


Bild 33: Bruchfläche der Probe S7.25, Riss nach 2400 Stunden in SiWa 3, 5,5 N/mm<sup>2</sup> (SiWa 3 = SiWa 1 – Phthalat)

Die bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  an den in die Prüfflüssigkeiten SiWa 1 und 2 eingelagerten Proben der Serie S2 entstandenen Bruchbilder unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Sie zeichnen sich durch makroskopisch erkennbar ausgeprägtes Spröbruchverhalten aus. Auch hinsichtlich der Standzeiten gibt es zwischen den Medien SiWa 1 und 2 keine signifikanten Unterschiede. Der Einfluss der im SiWa 2 zusätzlich enthaltenen Salpetersäure ist kaum auffällig. Die im SiWa 4 mit einer Spannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  belasteten Proben S2 hingegen weisen eine um mehr als 20% höhere Standzeit im Vergleich zu den vorgenannten Proben auf. Das hierzu in Bild 30 dargestellte Bruchbild erscheint unstrukturierter und fällt durch lokal erhöhte Duktilität in der Bruchfläche auf. Augenscheinlich begünstigt das in den Medien SiWa 1 und 2 im Gegensatz zu SiWa 4 enthaltene Dibutylphthalat eine Erweichung mit der Folge des erleichterten Abgleitens der Makromoleküle, was darüber hinaus unter gleichzeitiger Einwirkung der oxidierenden organischen und anorganischen Säuren zu lokalen duktilen Verstreckungen führt (Bilder 28 und 29). Erklärbar ist dieses Bruchverhalten durch die im Vergleich zur Salpetersäure deutlich niedrigere Oberflächenspannung des Dibutylphthalats, wobei die der Essigsäure sogar noch unter der des Phthalats liegt. Letzteres hebt sich allerdings mit dem niedrigsten Löslichkeitsparameter der in den Prüfmedien enthaltenen Substanzen als Wegbereiter für die oxidierenden Säuren hervor. Eine Differenzierung hinsichtlich der Wirkungsweise der organischen Säuren und der anorganischen Salpetersäure ist nicht eindeutig möglich.

Ein mit erhöhter Zipfelbildung einhergehendes Bruchbild liefert die in Bild 31 dargestellte Probe. Hier liegt eine im Vergleich zu der in Bild 30 bei niedrigerer Spannung entstandenen Bruchfläche hohe Orientierung der Zählbruchverformungen in Richtung des Bruchverlaufs vor. Ähnlich stellt sich auch der in Bild 32 wiedergegebene Bruch dar. Hier dürfte neben der bereits beschriebenen Wirkungsweise des Dibutylphthalats und der Säuren die höhere Spannung zu einer Auflockerung des Gefüges geführt und das sich durch seine vergleichsweise kurze Standzeit „bizarrr“ aussehende Brucherscheinungsbild hervorgerufen haben.

Von den bisher beschriebenen Bruchbildern hebt sich die in Bild 33 dargestellte Bruchfläche einer im Medium SiWa 3 gerissenen Probe hervor. Neben einer vorausgegangenen, ausgeprägt duktilen Verformung zeichnet sich die verbleibende Restbruchfläche durch ein typisches Sprödbuchbild aus, das stellenweise von kleineren duktilen Anteilen durchsetzt ist. In diesem Fall waren weder die Salpetersäure noch das Dibutylphthalat im Medium anwesend, so dass die Geometrie der Schweißnahtausbildung der sich ohnehin durch höhere Standzeiten ausweisenden Schweißnähte der Serie S7 zum Tragen kommt.

Die auflichtmikroskopische Betrachtung der im Zeitstand-Zugversuch an Überlappschweißnähten entstandenen Bruchflächen liefert einerseits Hinweise auf sich in Abhängigkeit von Spannung und Medium ausbildende Bruchformationen, andererseits wird der Grad der Medieneinwirkung erkennbar. Während sich mit steigender Spannung erwartungsgemäß zunehmend duktile Strukturen formieren, wird deutlich, dass mit aggressiverer Medieneinwirkung die durch die unterschiedlichen Schweißparameter bedingte Schweißnahtgeometrie S2 und S7 eine untergeordnetere Rolle spielt. Auffällig ist die Wirkung des Dibutylphthalats, das stets zu verminderten Standzeiten beiträgt, während die Anwesenheit oxidierend wirkender organischer und anorganischer Säuren zwar standzeitverkürzend wirkt, aber keine zeitliche Differenzierung zulässt.

Verfügen Medien sowohl über eine niedrige Oberflächenspannung als auch einen hohen Löslichkeitsparameter wird die physikalische Wechselwirkung mit dem Polymeren begünstigt und bei erhöhter Spannung durch erhöhte Fehlstellenbildung sogar erleichtert. Kommen chemische Abbauprozesse des Polymeren durch anwesende oxidierende Säuren hinzu, wird der Bruchfortschritt offensichtlich sogar beschleunigt. Physikalische Weichmachung bzw. Versprödung bei geringen Anteilen - hier durch das Dibutylphthalat und chemisch oxidierende Säuren - arbeiten Hand in Hand an der Schwächung des Polymeren.

Da die reine Bruchflächenbetrachtung keinen unmittelbaren Aufschluss über strukturell bevorzugte Bereiche der Rissbildung liefert, wurden für die weitere Beurteilung zur Morphologie Auskunft gebende Dünnschnitte senkrecht zur Bruchfläche angefertigt.

### 4.3.2 Dünnschnittbetrachtung

Die Auflösese Genauigkeit und damit das Erkennen sphärolithischer Überstrukturen mit Hilfe des Lichtmikroskops im polarisierten Durchlicht ist von der Schnittdicke der angefertigten Dünnschnitte abhängig, wobei nur dann insgesamt scharfe Konturen zu erkennen sind, wenn die Schnitte dünner als die kleinsten Abmessungen der abzubildenden Strukturdetails, z.B. des Sphärolithdurchmessers, sind [99].

Aufgrund von Doppelbrechung entstehen bei Betrachtung im polarisierten Durchlicht Hell-Dunkel-Strukturen, die an die Form von Malteserkreuzen erinnern [36]. Das Malteserkreuz erscheint, weil die Lichtgeschwindigkeit in den verschiedenen Gebieten des Sphärolithen unterschiedlich groß ist und diese sich wie Kristalle mit radial optischer Symmetrie verhalten, so dass es für diesen Fall vier Positionen der Extinktion gibt [23]. Zusätzlich können Interferenz-Effekte zu konzentrischen Auslöschungsringen führen. Ursache hierfür ist eine Lamellenverdrillung (Bild 34), und zwar bei allen radialen Lamellen in annähernd gleicher Phase bei gleichem Abstand vom Zentrum [100].

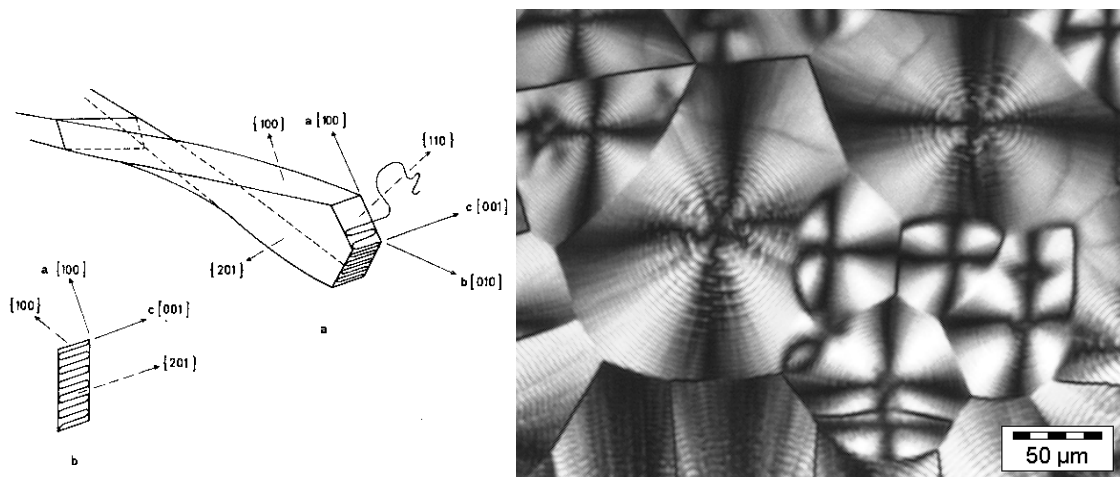


Bild 34: links: Lamellenverdrillung nach [27], nicht maßstäbliche Darstellung; meist sind die Lamellen 100-1000 nm breit und nur 10-20 nm dick. rechts: Im polarisierten Durchlicht malteserkreuzartig erscheinende Sphärolithstrukturen eines Polyethylens hoher Dichte.

In der Regel sind Polyethylen-Sphärolithe mit Durchmessern kleiner 5 µm wegen des begrenzten Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops lediglich als

Punkte [99, 101] zu erkennen, die zudem als Folge von Lichtstreuereffekten oftmals nur recht unscharf abgebildet werden [102]. Während das menschliche Auge Strukturen bis 100  $\mu\text{m}$  auflösen kann, gestattet das Lichtmikroskop die Betrachtung bis zu 0,4  $\mu\text{m}$  großer Objekte, wobei die Schärfentiefe mit ebenfalls nur noch rd. 0,4  $\mu\text{m}$  bereits erheblich eingeschränkt ist. Nach [103] beträgt die Schärfentiefe bei 500-facher Vergrößerung rund 1  $\mu\text{m}$ , während sie im REM etwa 60  $\mu\text{m}$  [104] umfasst. Die lichtmikroskopische Betrachtung an Dünnschnitten ist in diesem Fall zur Strukturaufklärung folglich nur eingeschränkt anwendbar, weshalb ab Vergrößerungen größer 500 : 1 auf elektronenmikroskopische Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zurückgegriffen wird.

Die Durchlichtmikroskopie bietet die Möglichkeit, die Ausbildung der Schweißnaht und des Schweißwulstes sowie den prinzipiellen Rissverlauf und seine Form senkrecht zur Bruchfläche zu erkennen.

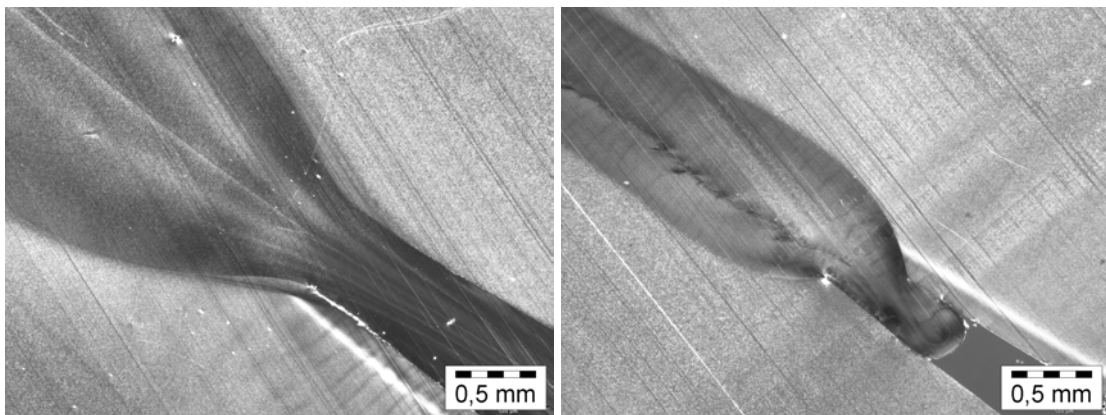


Bild 35: Über einen Zeitraum von 720 Stunden mit dem realen Sickerwasser der Deponie Braunschweig-Watenbüttel beaufschlagte Überlappschweißnähte der Schweißnahtserien S2 (links) und S7 (rechts) entnommene Dünnschnitte. Deutlich grenzt sich die Schmelze mit dem ausgetriebenen Schweißwulst vom so genannten Grundmaterial ab. Darüber hinaus ist die unterschiedliche geometrische Ausbildung der Schweißnaht zu erkennen. Polarisationsoptische Aufnahme.

Während an den den Schweißnahtserien S2 und S7 entnommenen, in Bild 35 dargestellten Dünnschnitten nach mehr als 720-stündiger Einlagerung in das reale Sickerwasser der Deponie Watenbüttel lichtmikroskopisch keine

Schädigungen zu erkennen sind, zeigen die Bilder 36 bis 38 exemplarisch den für die Proben S2 typischen Rissverlauf nach Einlagerung von 728 Tagen in SiWa 1 und nach 632 Stunden in SiWa 2. In Bild 39 ist eine gerissene Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.11) nach einer Einlagerungsdauer von 616 Stunden in der Prüfflüssigkeit SiWa 2 zu sehen.

Der Rissausgang ist sowohl bei der Probenserie S2 als auch der Probenserie S7 grundsätzlich am zusätzlich kerbspannungsbelasteten Übergang von der Schweißnaht zum Schweißwulst zu beobachten. Je nach schmelzebedingter Ausbildung dieses Übergangs, strömungsbedingter, teilweise bindenaht-behafteter Schlieren, Vorhandensein von Inhomogenitäten, z.B. in Form von lokalen Stabilisatoragglomerationen oder Zersetzungsprodukten, ist der Angriffspunkt für den Anriss auf einer der beiden Seiten des Schweißwulstes bereits vorprogrammiert. So lässt der in Bild 38 dargestellte Riss einer Probe aus der Serie S2 (S2.07) einen in den Schweißwulst entlang der äußeren Begrenzung einer Schliere hineinragenden Rissverlauf erkennen.

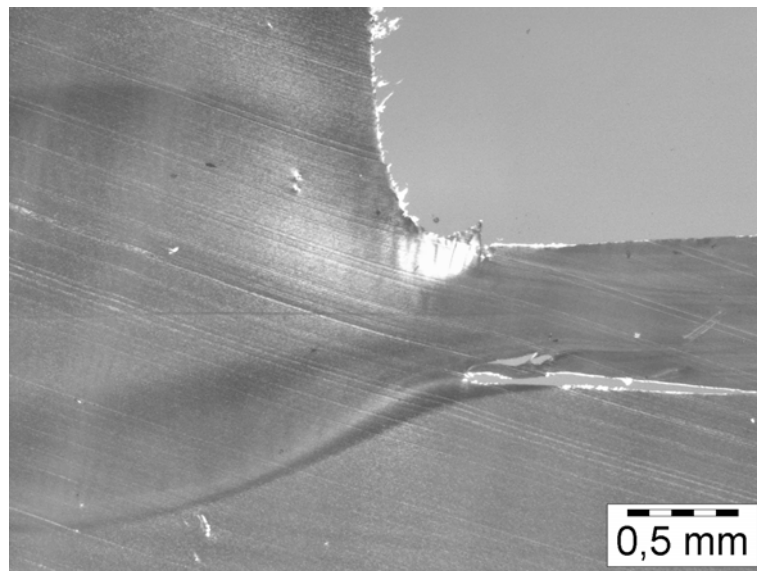


Bild 36: Nach 728 Stunden in Prüfflüssigkeit SiWa 1 gerissene Schweißnaht der Serie S2. Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme

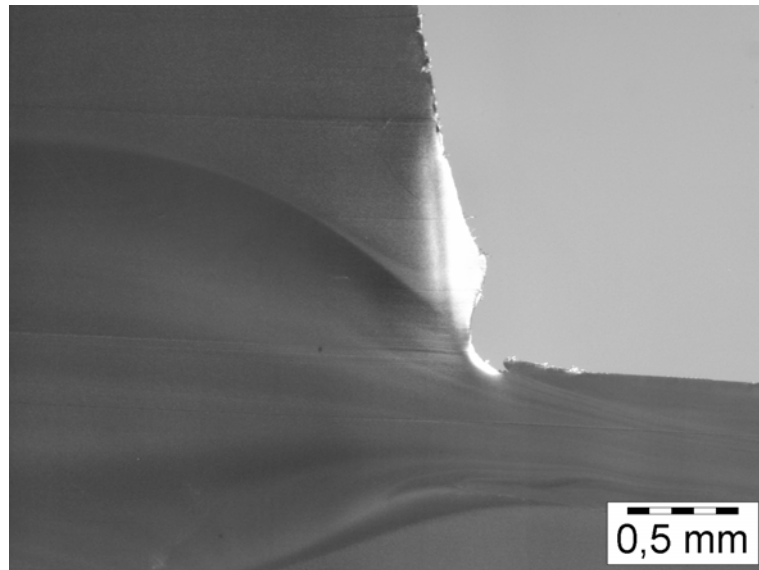


Bild 37: Nach 623 Stunden in Prüfflüssigkeit SiWa 2 gerissene Schweißnaht der Serie S2, Abriss unmittelbar am Schweißwulstbeginn. Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme

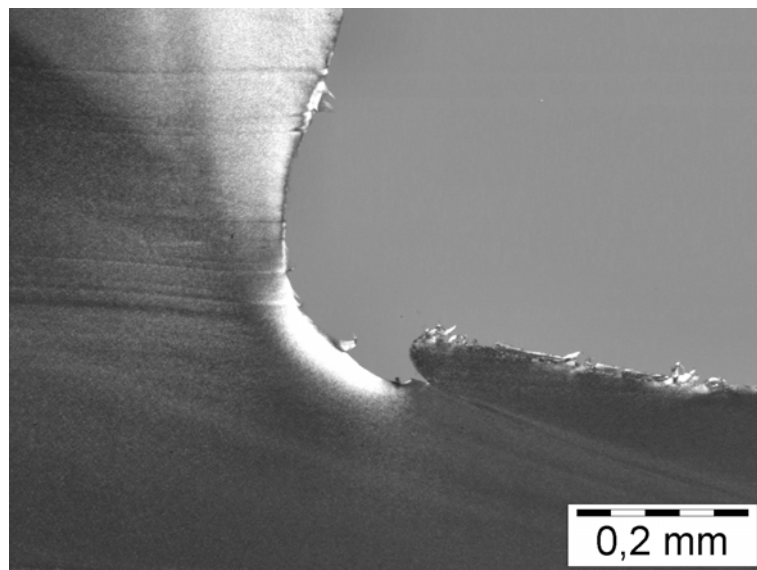


Bild 38: wie Bild 37; Rissverlauf bis in den Schweißwulst hinein entlang einer dort ausgebildeten Schliere. Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme

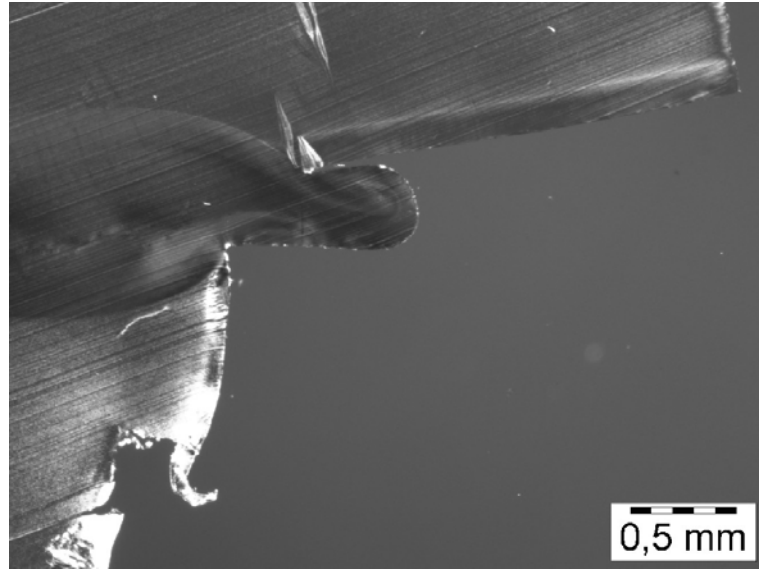


Bild 39: Nach 616 Stunden in Prüfflüssigkeit SiWa 2 gerissene Schweißnaht der Serie S7 (S7.11). Dünnschnitt; polarisationsoptische Aufnahme

Bild 39 zeigt das für die Probenserie S7 unabhängig vom Medium typische Bruchverhalten. Der Abriss erfolgte bezogen auf alle im Zeitstand-Zugversuch gerissenen Schweißnahtproben zu mehr als 90% an dem tiefer in den Schweißnahtbereich hineinragenden Schweißwulstbeginn der asymmetrisch ausgebildeten Schweißnaht. Vergleicht man die in Bild 40 dargestellte kaliumpermanganatisch geätzte Schweißnaht mit dem rechts daneben abgebildeten Dünnschnitt der gleichen Schweißnahtserie, fällt auf, dass der Riss über das grobsphärolithische Gefüge des angrenzenden Grundmaterials verläuft.

Bei den Schweißnähten der Serie S2 war der Riss hingegen zu mehr als 85% auf der feinsphärolithischen Seite des Grundmaterials zu beobachten. Links in Bild 41 ist die geätzte Oberfläche im Bereich des Schweißwulstes und rechts im Bild zum Vergleich der Dünnschnitt einer im SiWa 1 eingelagerten und gerissenen Probe zu sehen. Auffällig an den Schweißnähten der Serie S2 ist die auf der grobsphärolithischen Seite im Schweißwulst weiter hineinragende bindenahtbehaftete Schmelzeschliere. Trotz der an diesem Ort vermeintlich stärker ausgeprägten Kerbwirkung erfolgte der Riss überwiegend auf der gegenüberliegenden feinsphärolithischen Seite dieser im Vergleich zum Schweißnahttyp der Serie S7 nahezu symmetrisch ausgebildeten Schweißnaht (siehe auch Übersichtsbilder der Schweißnähte Bilder 22 und 23).



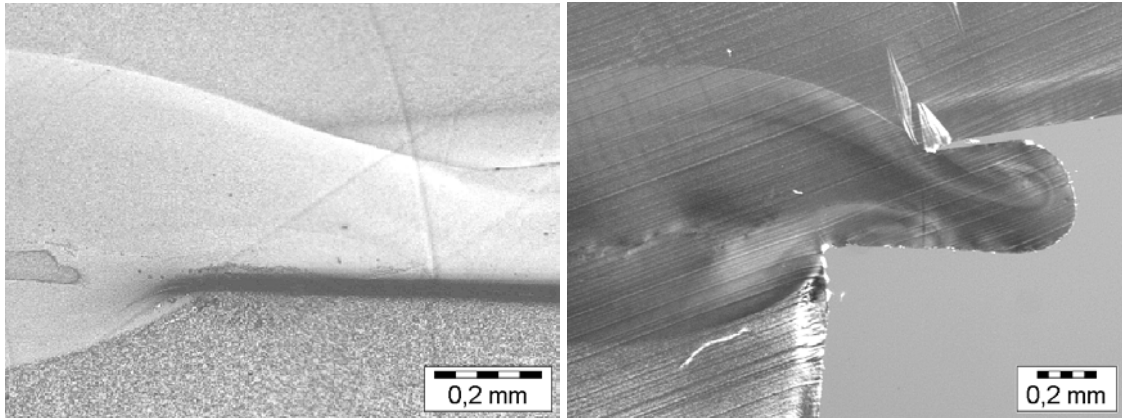


Bild 40: Schweißnahtserie S7; stereomikroskopische Aufnahmen  
links: kaliumpermanganatgeätzte Struktur im Übergangsbereich zum Schweißwulst  
rechts: Dünnschnitt einer in SiWa 2 gerissenen Probe der Serie S7 (S7.54)

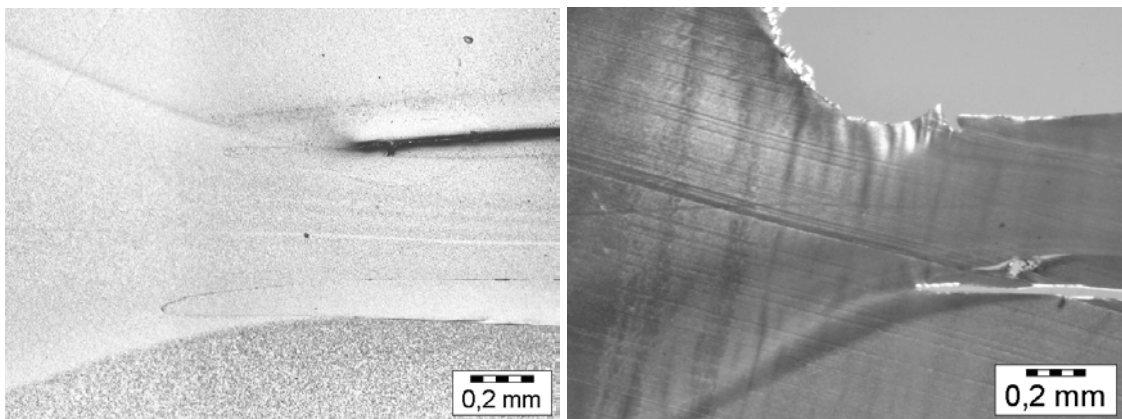


Bild 41: Schweißnahtserie S2, stereomikroskopische Aufnahmen  
links: kaliumpermanganatgeätzte Struktur im Übergangsbereich zum Schweißwulst  
rechts: Dünnschnitt einer in SiWa 1 eingelagerten, gerissenen Probe der Serie S2 (S2.04)

Diese Beobachtungen decken sich insofern mit den von Gehde [105] mit Hilfe der auf der Finite Element Methode (FEM) durchgeführter Berechnungen gewonnenen Erkenntnissen, als dass bei asymmetrisch ausgebildeter Schweißnaht wie im Falle der Schweißnahtserie S7 einerseits stets an beiden Wulstkerben Spannungskonzentrationen auftreten und andererseits die nahtinnenliegende Kerbe die höhere Konzentration aufweist. Für symmetrisch ausgebildete Schweißnahtgeometrien wie für die Schweißnahtserie S2 hingegen ist in den FEM-Berechnungen eine Spannungskonzentration nur an einer Wulstkerbe erkennbar.

Auch kann nicht davon ausgegangen werden, dass ein mit einer anzunehmenden verbesserten Adhäsion zwischen den Makromolekülen einhergehender hoher Fügeweg zwangsläufig zu einer Schweißnaht mit höheren Standzeiten führt. Im vorliegenden Fall erzielte die mit dem niedrigeren Fügeweg ausgestattete Schweißnahtserie S7 nicht nur in den Prüfflüssigkeiten, sondern auch in der Netzmittellösung die höheren Standzeiten. Nach Lüders [106] steht die Standzeit einer Schweißnaht ohnehin nur in unbestimmtem Zusammenhang mit dem Fügeweg  $s_f$ . Vielmehr ist das so genannte Fügewegverhältnis  $s_f/L_o$ , welches das Dickenverhältnis von ausgequetschter zu angebotener Schmelze in der Fügephase beschreibt, die maßgebende Prozessgröße  $L_o$  ist die maschinen- bzw. heizkeilspezifische, in Abhängigkeit von der Schweißgeschwindigkeit theoretisch erzielbare Schmelzeschichtdicke.

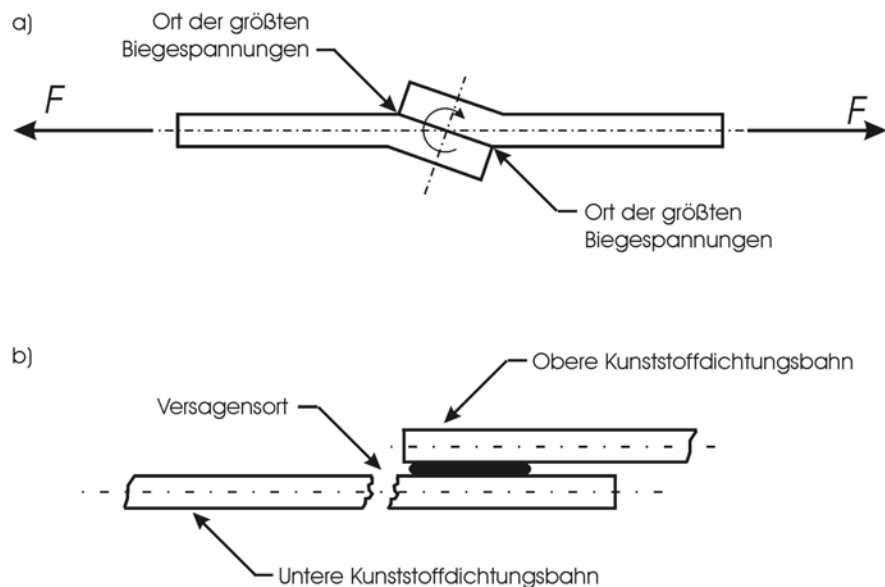


Bild 42: a) Verformungen der Dichtungsbahn und Rotation des Schweißnahtbereichs infolge Zugspannungen.  
b) Ein Versagen verschweißter Dichtungsbahnen tritt nach [107] häufig an der unteren Bahn auf.

In diesem Zusammenhang sei auf Untersuchungen von Giroud et al. [107] an Überlapp- und Auftragschweißnähten hingewiesen, die feststellten, dass die Schweißnähte bei Zugbelastung in sich rotieren (42a) und in der Umgebung der

Schweißnaht Biegespannungen induziert werden, wobei die höchsten Werte am Übergang von der Schweißnaht zur Kunststoffdichtungsbahn auftreten. Bei der Auftragschweißnaht sind die Biegespannungen an der unteren Bahn höher, so dass dort bevorzugt Versagen eintritt (42b). Allerdings konnten die Autoren bisher keine Erklärung finden, warum das Versagen bei anderen Schweißnahtarten ebenfalls gehäuft an der unteren Bahn auftritt.

Lediglich für den Fall kalter Witterung sind die temperaturbedingten Spannungen in einer nicht überdeckten, auf einem wärmeren Untergrund liegenden Bahn derart ungleichmäßig verteilt, dass zusätzliche Biegespannungen resultieren. Diese sind an der Oberseite der unteren Bahn unmittelbar an der Schweißnaht größer, so dass bei solchen Verhältnissen dort das Versagen eintritt.

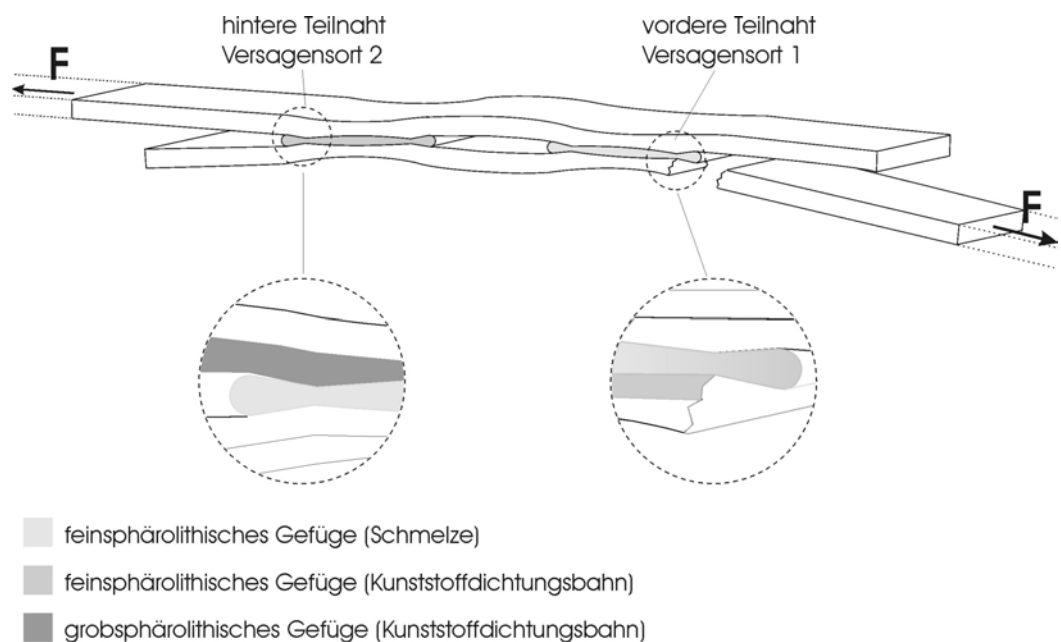


Bild 43: Schematische Darstellung einer symmetrisch ausgebildeten Überlappsschweißnaht mit Zuordnungen zu grob- bzw. feinsphärolithischem Gefüge in den versagensrelevanten Bereichen der Teilnähte. Im Falle der symmetrisch ausgebildeten Schweißnahtserie S2 erfolgte das Versagen überwiegend an der vorderen Teilnaht; feinsphärolithisches Gefüge der Kunststoffdichtungsbahn trifft dort auf feinsphärolithisches Gefüge der Schmelze.

In der in Bild 43 dargestellten Überlappschweißnaht schließt die untere Bahn an die vordere Teilnaht an, für die bei der symmetrisch ausgebildeten Schweißnaht der Schweißnahtserie S2 analog zu den Beobachtungen von Giroud et al. der bevorzugte Versagensort ist. Daraus lässt sich ableiten, dass mechanische Betrachtungen unter Berücksichtigung strukturabhängiger E-Moduli eine differenziertere Aussage zum Versagensort liefern können.

Während die Dünnschnittuntersuchungen Aufschluss über den jeweils strukturmorphologisch begünstigten Versagensort der beiden Schweißnahtgeometrien geben, liefern die im folgenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen an ebenfalls senkrecht zur Bruchfläche entnommenen, kaliumpermanganatisch geätzten Proben ergänzende Aussagen über die sphärolithische Ausbildung des Versagensorts. Je nach sphärolithischer Struktur und damit verbundener Kristallinität des Gefüges bilden sich zwar mechanisch unterschiedlich belastbare und medienresistente Bereiche aus, die jedoch aufgrund geometrischer und damit zusammenhängender Spannungsverteilungen von untergeordneter Bedeutung sein können.

#### **4.3.3 Morphologische Untersuchungen**

Morphologische Untersuchungen gestatten den Einblick in das Gefüge des Polymeren. Von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit ist der in Bild 43 an einer Schweißnaht skizzierte Rissbereich unmittelbar am Beginn des Schweißwulstes, an dem aus dem werkseitigen Herstellungs- und baustellenseitigen Schweißnahtprozess abkühlungsbedingt fein- und grobsphärolithisches Gefüge an das feinsphärolithische Gefüge der Schmelze aufeinander treffen.

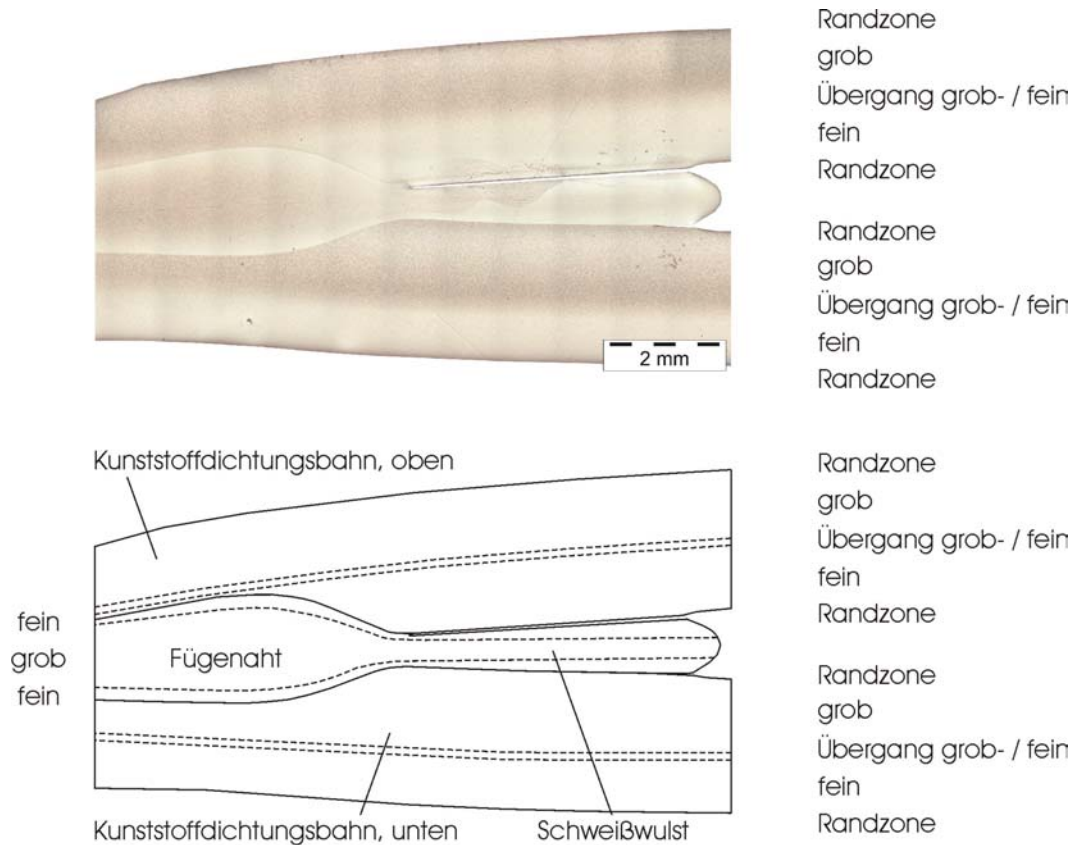
Eine Überlappschweißnaht setzt sich aus zwei Teilnähten - einer vorderen und einer hinteren - zusammen; somit gibt es auch zwei Möglichkeiten des Versagensorts (Bild 43). Da die Schweißnahtserie S2 überwiegend an der vorderen Teilnaht gerissen ist, also über den Bereich des an die Schmelze feinsphärolithisch angrenzenden Grundmaterials, ist davon auszugehen, dass hier der strukturelle Einfluss des Gefüges maßgebend für den Versagensort ist.

Aufgrund der dem nach Henkhaus [108] grobsphärolithischen Gefüge zugewiesenen höheren Zugfestigkeit werden feinsphärolithische Bereiche bevorzugt gedehnt und erleichtern damit den Zutritt für anstehende Medien.

Diese Sphärolithverteilung ist beispielhaft an einer Probe der Serie S2 in Bild 44 dargestellt. Die grobsphärolithischen Bereiche heben sich aufgrund des Reflexionsverhaltens des Lichts im Vergleich zum hellen, feinsphärolithischen Gefüge durch eine dunklere farbliche Tönung ab. Zu erkennen ist, dass die hier untersuchten Dichtungsbahnen bereits aufgrund der werkseitigen Abkühlbedingungen über ihren Querschnitt einen Sphärolithgradienten ausbilden. Unabhängig von der tatsächlichen Lage der Dichtungsbahnen im Herstellungsprozess ist hier im Bild im oberen Bereich des Querschnitts bis etwa zur Mitte eine grobsphärolithische Zone erkennbar, die dann in einen feinsphärolithischen Bereich übergeht. Die untersuchte Dichtungsbahn kühlte somit im oberen Bereich langsamer ab, so dass sich grobsphärolithisches Gefüge ausbilden konnte. Da die jeweils miteinander gefügten Dichtungsbahnen stets gleichsinnig auf dem mineralischen Planum einer Deponiebaustelle ausgerollt werden, liegt in diesem Fall beim Verschweißen immer grobsphärolithisches auf feinsphärolithischem Gefüge.

In der Schmelzezone ist ebenfalls ein Sphärolithgradient erkennbar. Im Zentrum der Fügenaht und im Schweißwulst kann sich aufgrund der dort am längsten gespeicherten Wärme ein grobsphärolithisches Gefüge ausbilden. An den Fügenahtgrenzen hingegen hebt sich ein schmales, helles, infolge hoher Abkühlgeschwindigkeit entstandenes feinsphärolithisches Band ab.

Betrachtungen an kaliumpermanganatisch geätzten Anschliffen gerissener Schweißnahtproben der Serie S2 und S7 bestätigen den in Abschnitt 4.3.2 bereits anhand von Dünnschnitten beschriebenen, unterschiedlichen Bruchverlauf dieser Serien.



grob = grobsphärolitische Zone, Sphärolithdurchmesser ca. 1-3  $\mu\text{m}$   
 fein = feinsphärolitische Zone, Sphärolithdurchmesser < 1  $\mu\text{m}$

Bild 44: oben: Kaliumpermanganatisch geätzter Schweißnahtausschnitt einer Probe aus der Serie S2  
 unten: schematische Darstellung der Sphärolithgrößenverteilung der gleichen Probe

An dem links in Bild 45 dargestellten Riss der Schweißnahtserie S2 ist zu erkennen, dass der Anriss über den dem Schmelzeaustritt benachbarten feinsphärolithischen Bereich der Kunststoffdichtungsbahn erfolgt ist, während er an dem rechts im Bild 45 abgebildeten Riss der Serie S7 über das grobsphärolithische Gefüge vor sich ging.

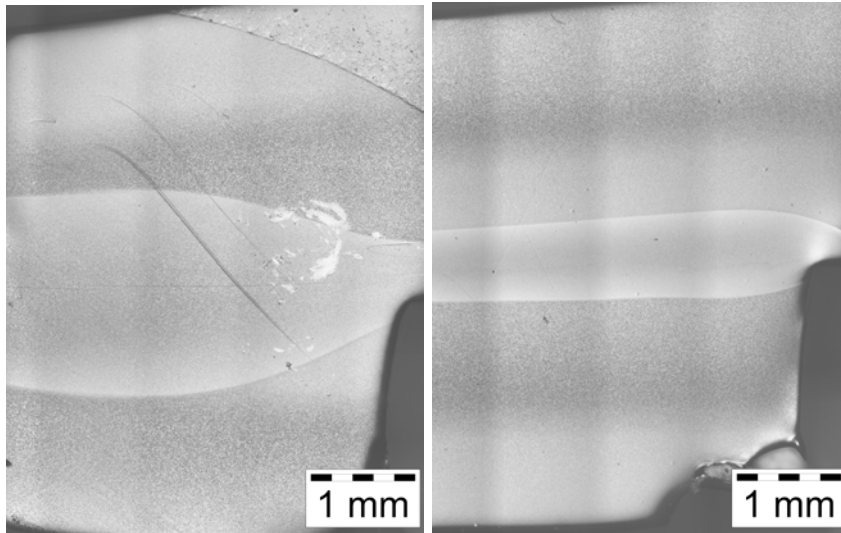


Bild 45: links: nach 632 Stunden bei einer Prüfspannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  in SiWa 2 gerissene Schweißnaht der Serie S2 (S2.07). Der Rissursprung befand sich im feinsphärolithischen Schweißwulst und setzte sich im feinsphärolithischen Gefüge der benachbarten Kunststoffdichtungsbahn fort.  
rechts: nach 2400 Stunden bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  in SiWa 3 gerissene Schweißnaht der Serie S2 (S2.23) Der Rissursprung befand sich im feinsphärolithischen Schweißwulst und setzte sich im grobsphärolithischen Gefüge der benachbarten Kunststoffdichtungsbahn fort.

Die sphärolithspezifische Betrachtung des Rissverlaufs lässt den Schluss zu, dass dieser stets im feinsphärolithischen Gefügebereich des Schweißwulstes seinen Ursprung hat. Die weitere Orientierung des Risses entweder in dem benachbarten fein- oder dem grobsphärolithischen Bereich der jeweiligen Kunststoffdichtungsbahn kann schließlich nur auf die geometriebedingten Spannungsverteilungen in der Schweißnaht zurückgeführt werden.

Die auf- und durchlichtmikroskopischen Betrachtungen der Bruchflächen liefern einen Überblick über das Gesamtbruchbild, aus dem der Bereich oder Orte der Bruchentstehung und die Rissausbreitungsgeometrie ableitbar sind. In wie weit jedoch die jeweiligen Medien für die entstandenen Bruchstrukturen verantwortlich zeichnen, bedurfte weiterführender mikrofraktografischer Untersuchungen.

#### **4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen**

Die rasterelektronenmikroskopische mikrofraktografische Betrachtung der Bruchflächen ist zur weiteren Differenzierung der Bruchvorgänge unerlässlich. Diese bietet sich einerseits aufgrund ihrer ausgezeichneten Schärfentiefe und andererseits aufgrund ihres Auflösungsvermögens von rund 1 nm vorzugsweise für die Betrachtung stark profilierter Oberflächen kompakter Proben an.

##### **4.4.1 Bruchflächenbetrachtung**

Die Betrachtung von Bruchstrukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie liefert qualitative Hinweise auf Bruchprozesse wie Rissausbreitung und -geschwindigkeit sowie auf Temperatur- und Medieneinfluss. Die in den Versuchen beobachteten Versagensmechanismen sind auf Spannungsrisssbildung zurückzuführen, die bei Vorherrschen von Zugspannungen und gleichzeitiger Einwirkung eines Mediums ausgelöst wird. Diese Voraussetzungen waren durch die Beaufschlagung mit Prüfspannungen von 4,0 bzw. 5,5 N/mm<sup>2</sup> bei gleichzeitiger Medieneinwirkung gegeben. Darüber hinaus bot die gewählte erhöhte Medientemperatur von 60°C bei gleichzeitiger Dehnung einen erleichterten Zutritt für das jeweilige Medium bevorzugt in das amorphe Gefüge des Polymeren [109], wobei feinkörnige sphärolithische Überstrukturen teilkristalliner Thermoplaste im Vergleich zu grobsphärolithischen eine erleichterte Diffusion ermöglichen. Neben der reinen Spannungsrisssbildung sind allerdings hier der ebenso auf die polymere Struktur versprödend wirkende Chemikalieneinfluss der oxidierenden Säuren sowie der schmierenden Wirkung des Dibutylphthalats zu berücksichtigen. Auf den versprödenden Charakter der in allen Prüfflüssigkeiten enthaltenen Natronlauge soll hier nicht näher eingegangen werden, da dieser eine untergeordnete Rolle im Vergleich zur Wirkungsweise der oxidierenden Säuren spielen dürfte.

Kennzeichen der im Rahmen dieser Arbeit nicht untersuchten aber zwecks Abgrenzung zu erwähnenden duktilen Gewaltbrüche sind nach einer willkürlichen Einteilung von Engel et al. [110] geringe plastische Verformungen mit Fadenlängen zwischen 1 und 10 µm, während sie bei hoher plastischer Verformung oberhalb von 10 µm liegen. Brüche mit Fadenlängen kleiner 1 µm sind demnach als spröd zu bezeichnen. Echte Spannungsrisssbildung hinterlässt



Trennflächen mit federförmigen Ausbreitungsmustern, klaffende Risse quer zur Hauptbruchfläche und Mikrozipfel mit Durchmessern von etwa  $0,1\ \mu\text{m}$  und Längen von  $0,3\ \mu\text{m}$ . Bei zusätzlicher Einwirkung von Chemikalien kann die Beweglichkeit der Makromoleküle eingeschränkt sein, was zu einem Verlust an Verformungsfähigkeit führt. Eine Trennung tritt nach genügender Versprödung des Polymeren auf, die durch äußere Beanspruchung oder durch Eigenspannungen ausgelöst werden kann.

Je nach Spannungszustand im Probekörperquerschnitt setzt nach anfänglicher elastischer Verformung größerer beteiligter Volumina eine plastische Verformung des Polymeren ein. Von Fehlstellen wie Kerben und Rissen ausgehende Spannungskonzentrationen können zu Sprödbrüchen führen und zu weiteren plastischen Verformungen des Restquerschnitts überleiten. In derartige Fehlstellen eindringendes Medium hat einerseits aufgrund von Sorption eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und andererseits durch die Verringerung der Oberflächenenergie die Bildung von Mikroporen zur Folge [111]. Durch kapillar bedingtes Eindringen des Mediums, etwa in Zonen geringerer Dichte oder Mikroporen, wird die Grenzflächenspannung zwischen zusammenhängenden Partikeln herabgesetzt. So können bereits bei niedriger Dehnung Mikrorisse und Fließzonen entstehen [87].

In das Polymer eindringendes Medium findet in den Rissen eine große, freie, durch Nebervalenzen nicht mehr geschützte, aber energiereiche Oberfläche vor [112]. Eine erhöhte Belastung führt zudem zu einer Oberflächenvergrößerung und bei Anwesenheit korrosiver Medien zur Schädigung der im Rissquerschnitt erhalten gebliebenen, lastübertragenden Lamellen. Die Last muss von anderen noch intakten Bereichen übernommen werden. Es entsteht der für Spannungsrissbildung typische geradlinige Risscharakter mit seiner senkrecht zur Verformung ausgerichteten Anordnung. Der Schädigungsbereich läuft quer durch das Gefüge, was auch Lustiger und Markham [113] mit ihren Beobachtungen dahingehend bestätigen, dass es sich bei Spannungsrissbildung um einen interlamellaren Versagensmechanismus handelt.

Bei niedriger Deformationsgeschwindigkeit wird der Einfluss eingedrungenen korrosiven Mediums auf die die Risse stützenden Sphärolithe so stark, das

diese nicht mehr in der Lage sind, die Last zu übertragen. Sphärolithgrenzen werden aufgebrochen und Sphärolithstrukturen entschlaucht.

Strebel und Moet [114] beschreiben den Bruchvorgang innerhalb eines Craze als eine Kombination von Fibrillierung und kontinuierlicher Materialver Streckung bzw. -fließen (yielding). Die entstandenen Fibrillen sind die Enden fibrillierter Membrane, die sich parallel zur Bruchausbreitung orientieren. Dabei sind die Membranen nicht einzelne Gebilde, sondern untereinander verbunden und bilden ein Netzwerk ver Streckten Materials. Die Art der Verformung im Craze lässt auf Scherdeformationen schließen. Das Material wird quer zur Verformungsrichtung infolge der Querkontraktion der Membrane eingeschnürt.

Im Bereich der Bruchentstehung ist die Rissausbreitungsgeschwindigkeit zunächst niedrig, was aus der Größe der im Vergleich zum Rissende ausgebildeten kleinen, plastischen, zipfelartig aussehenden Verformungen abgeleitet werden kann. Stellenweise sind Verstreckungen im Bruchausgangsbereich bedingt durch chemischen Angriff in Form von Aufweichung und Schädigung des Polymeren nicht vorhanden. Die Bruchoberfläche weist dort einen ausgesprochen spröden Charakter auf.

Nach Kausch [115] werden für das Versagen beim Kriechbruch drei Phasen beobachtet: eine Periode  $t_i$  ( $i$  = initial) homogener Verformung bis zum Punkt der Rissinitiierung, eine Periode  $t_a$  ( $a$  = active) thermisch aktivierten, langsamen Risswachstums und eine abschließende athermische Periode  $t_r$  ( $r$  = rupture) instabilen Risswachstums bei Erreichen einer kritischen Größe des Spiegelfläche (mirror zone). Dieser bildet sich in der Periode  $t_a$  aus und ist im Idealfall kreis- bzw. teilkreisförmig. Er entwickelt sich senkrecht zu einem konstanten und makroskopisch gleichmäßigen Spannungsfeld [97], ist also normalspannungsbedingt. Aus der makroskopisch erfassbaren Struktur seiner Oberfläche lässt sich schließen, dass eine große Anzahl von Fehlstellen mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit gewachsen ist. Das Zusammenwachsen der Fehlstellen führt zu plastisch verformten Kämmen. Energetisch betrachtet kompensiert im Gleichgewichtszustand in der Phase stabilen Risswachstums die abgeführte Wärme den Wärmezuwachs, welcher in der Schädigungszone durch Umwandlung von mechanischer in thermische Energie entsteht [116].

D. h. ab einem bestimmten Zeitpunkt kann die Energiedissipation nur noch über das Wachstum der Fließzonen erfolgen [117]. Während der Phase athermischer Mechanismen spielt die Wärmebewegung dann keine Rolle mehr; bestimmende Größe ist dann allein der im Querschnitt herrschende Spannungszustand.

Bevor auf versagensrelevante Einflüsse an höher vergrößerten raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen eingegangen wird, sind zur Orientierung im Bild 46 Übersichtsaufnahmen einer Bruchfläche einer mit dem Medium SiWa 2 beaufschlagten Schweißnahtprobe in aufsteigender Reihenfolge der Vergrößerung abgebildet.

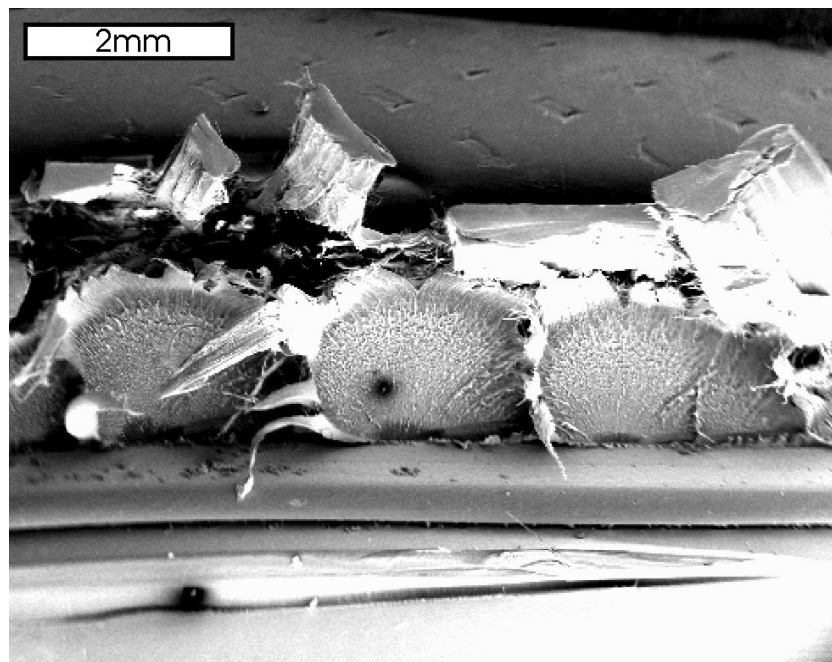


Bild 46: Der Rissausgang befindet sich unmittelbar am feinsphärolithisch ausgebildeten Schweißwulst; in diesem Fall weist der Bruch mehrere nebeneinanderliegende, muschelförmig ausgebildete Rissausgangszonen auf (Probe S2.08), rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Der Rissausgang lag bei allen gerissenen Proben stets unmittelbar am feinsphärolithisch ausgebildeten Schweißwulst. In diesem Fall weist der Bruch abweichend von den bereits in Abschnitt 4.3.1 dargestellten Bruchflächen mehrere nebeneinander liegende, muschelförmig ausgebildete Rissausgangszonen auf, zeigt aber dennoch die anhand von Bild 48 im Folgenden

stellvertretend für alle untersuchten Bruchflächen beschriebenen typischen Bruchmerkmale.

Bild 47 zeigt eine Detailaufnahme der in Bild 46 dargestellten Bruchfläche, in der anschaulich vier charakteristische Zonen fraktografischer Ausbildung zu sehen sind. Zunächst einen vergleichsweise schmalen, spröd ausgebildeten Bruchausgangsbereich (1) der Rissinitiierung unmittelbar am Schweißwulst, eine sich anschließende, bis etwa zur Mitte der Bruchfläche erstreckende Zone (2) relativ kleiner plastischer, thermisch aktivierter Verformungen, die auf ein langsames Risswachstum schließen lassen, einen darauf folgenden Bereich (3) beschleunigten, athermisch geprägten Wachstums mit größer werdenden Zähbruchverformungen und abschließend eine vierte Zone (4) ausgeprägter, plastischer Verformungen der Randzone.

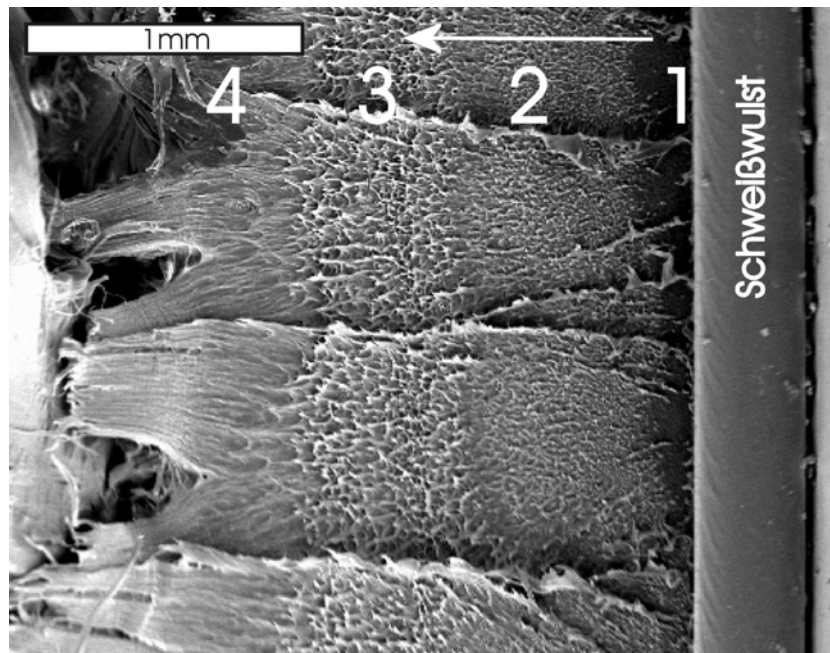


Bild 47: Um 90° gedrehte Detailaufnahme der in Bild 46 dargestellten Bruchfläche mit Bezeichnung der im Text erläuterten vier unterschiedlichen fraktografischen Ausbildungen (Probe S2.08). Der Pfeil kennzeichnet den Rissverlauf; rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

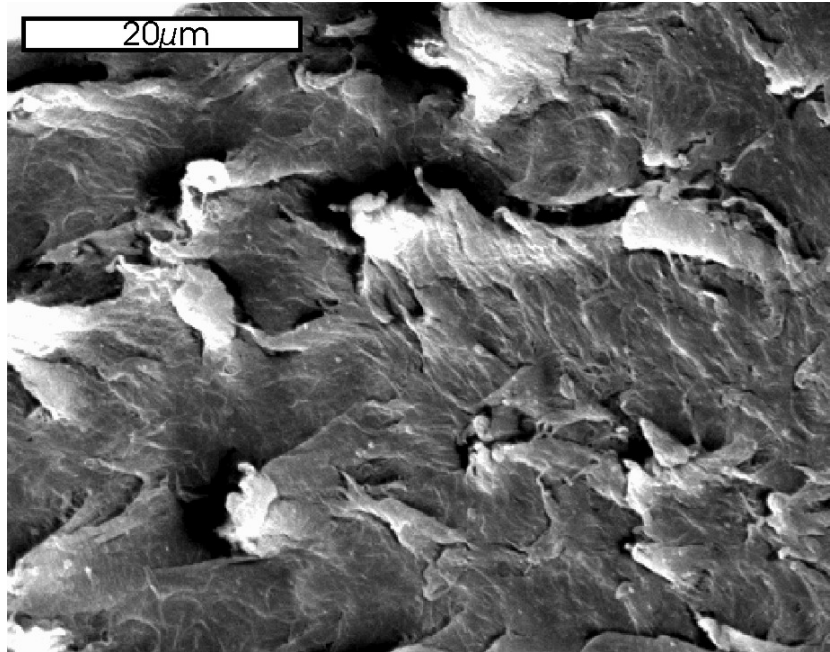


Bild 48: Detail der in Bild 47 dargestellten, spröden Bruchausgangszone (1) mit der für einen Sprödbbruch charakteristischen, kurzen Zipfelbildung; rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Bild 48 ist eine Detailaufnahme des in Bild 47 mit (1) bezeichneten Bruchausgangsbereichs mit der für einen Sprödbbruch charakteristischen, kurzen Zipfelbildung.

In den nachfolgenden Bildern 49 bis 60 sind mittels Rasterelektronenmikroskopie aufgenommene, für die im Versuchsprogramm verwendeten Prüfspannungen und Prüfflüssigkeiten typische Bruchbilder dargestellt. Während die Bilder 49 bis 54 aus Prüfspannungen von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  resultierende Bruchflächen zeigen, sind in den Bildern 55 bis 60 bei  $4,0 \text{ N/mm}^2$  entstandene Bruchflächen dargestellt. Neben der Spannung wird nach den Prüfflüssigkeitstypen SiWa 1 und 2 differenziert. Ergänzende Erläuterungen werden anhand der in den Medien SiWa 3 bzw. 4 entstandenen Bruchbildern vorgenommen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Betrachtungen fokussierten sich zunächst auf die Bruchausgangszonen am Kerbgrund des Schweißwulstes, da in diesem Bereich die für den jeweiligen Bruch charakteristischen, bruchauslösenden Eigenschaftsmerkmale abgeleitet werden konnten. Im weiteren Bruchverlauf spielten diese eine zunehmend untergeordnete Rolle, da mit abnehmendem Restquerschnitt die in diesem herrschende Spannung das Erscheinungsbild

des Bruchs bestimmt und zudem der Chemikalieneinfluss aufgrund kürzerer Einwirkdauer abnimmt.

Zunächst soll auf die bei höherer Spannung entstandenen Bruchbilder eingegangen werden. Die Bruchausgangszone der bei einer Belastung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  i, Medium SiWa 1 erzeugten charakteristischen Bruchfläche zeigt Bild 49. Sie ist überwiegend mit einem grobmaschigen Geflecht über die Fläche verteilter Zählbruchverformungen übersät. Bei 10-fach höherer Vergrößerung in Bild 50, links, wird erkennbar, dass zwischen den zu Stegen verstreckten Fibrillen polymeres Material noch membranartig aufgespannt ist, was die Duktilität der Struktur unterstreicht. Ihre Spannweite liegt zwischen 5 bis  $10 \mu\text{m}$ . Rechts in Bild 50 ist zu sehen, dass die Fibrillen im weiteren Bruchverlauf in ihrer Größe auf ein Mehrfaches anwachsen, aber nach wie vor Membranen vorhanden sind und somit keinen Abfall der Duktilität des Werkstoffs erkennen lassen.

Zieht man die in Bild 51 dargestellte Bruchfläche einer im SiWa 2, also im Vergleich zum SiWa 1 unter der zusätzlichen Einwirkung von Salpetersäure entstandenen Bruchfläche heran, wird die Wirkungsweise einer oxidierenden Säure erkennbar. Die Bruchausgangszone ist großflächig versprödet. Selbst kleinste duktile Verformungen wurden augenscheinlich durch den Säureangriff weggeätzt, wie auch der im Bild 52, links, detaillierter dargestellte Ausschnitt der Bruchausgangsfläche zeigt. Im weiteren Verlauf der Bruchfläche bildeten sich dann wieder duktile Bruchstrukturen aus, die ansatzweise am unteren Bildrand in Bild 51 zu erkennen sind.

Ein unter Einwirkung des SiWa 3 entstandenes Bruchbild zeigt Bild 53. Auch diese Bruchfläche ist am unmittelbaren Bruchausgang von Sprödbbruchflächen durchsetzt, zeigt dann aber rasch im weiteren Bruchverlauf im Vergleich zu den in Bild 49 dargestellten Sprödbbruchflächen duktile, engmaschiger angeordnete Ausbildungen. Die Entstehung der Sprödbbruchflächen kann demnach nicht auf die alleinige Anwesenheit der Salpetersäure zurückgeführt werden. Der Unterschied zwischen SiWa 1 und 5 besteht darin, dass letzterem das Dibutylphthalat wie auch die Salpetersäure fehlt. Demnach müssen die organischen Säuren ebenso zu einer Versprödung beitragen, die im Falle des

SiWa 2 allerdings von der Salpetersäure dominiert wird. Dass die in SiWa 1 entstandene Bruchfläche keine derartigen Sprödbrucherscheinungen aufweist, kann letztlich nur auf die relativ kurze Einwirkdauer der organischen Säuren zurückgeführt werden.

Dass die Einwirkdauer eine maßgebende Rolle spielt, dokumentiert das bei der niedrigeren Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  und einer damit verbundenen etwa doppelt so langen Standzeit als bei  $5,5 \text{ N/mm}^2$  im SiWa 1 entstandene, in Bild 55 dargestellte Bruchbild. Dort zeigen sich analog zu der in Bild 53 abgebildeten, bei Einlagerung in SiWa 3 erzeugten Bruchfläche, stellenweise spröde Zonen im unmittelbaren Bruchausgangsbereich, an den sich engmaschige Zähbruchausbildungen anschließen.

Ein vergleichsweise intensiver, im oberflächennahen Bereich spannungsriß-auslösender Ätzangriff ist an der in Bild 57 und im Detail im Bild 58, links, ausgeprägten Sprödbbruchfläche zu sehen, die bei etwa gleicher Einwirkdauer analog zur zuvor beschriebenen Bruchfläche, allerdings unter Mithilfe der Salpetersäure entstanden ist. Erst im weiteren Bruchverlauf zeigt sich eine grobmaschige, plastische Zipfelbildung.

Bild 59 zeigt das Bruchbild einer mit SiWa 4 beaufschlagten Probe. Die Prüfflüssigkeit enthielt Salpetersäure, aber kein Phthalat. Obgleich es sich um eine Schweißnahtprobe der typischerweise frühzeitiger versagenden Serie S2 handelt, liegt die Standzeit mit im Mittel 2240 Stunden sehr hoch. Am unmittelbaren Bruchausgang treten keine Sprödbbruchflächen in Erscheinung, dafür aber im weiteren Verlauf der Bruchfläche. Offensichtlich erfolgte hier zunächst ein Anriß und dann eine längerfristige Einwirkung der Säuren, die zu den in Bild 60, rechts, zu sehenden, schollenförmig ausgebildeten Sprödbbruchflächen geführt hat, während der unmittelbare Bruchausgang von vergleichsweise kurzen Zipfelausbildungen geprägt ist.

Bruchflächen aus der Serie S7 lagen zum Abschluss der Arbeit noch nicht vor.

Zusammenfassend lassen sich folgende Rückschlüsse auf die Bruchursachen ableiten. Die Einwirkung von Chemikalien verändert die polymere Struktur

mitunter erheblich, indem sie entweder beispielsweise bis zur Schollenbildung stark versprödet oder aber zu verschmierten Bruchstrukturen führt. Mit zunehmendem Risswachstum, bei gleichzeitigem Anwachsen der Risswachstumsgeschwindigkeit und einem einhergehenden, nachlassenden Chemikalieneinfluss setzt unter der Bildung dicker werdender Fibrillen zunehmend stärkeres Fließen ein. Das Polymer verhält sich zunehmend duktiler.

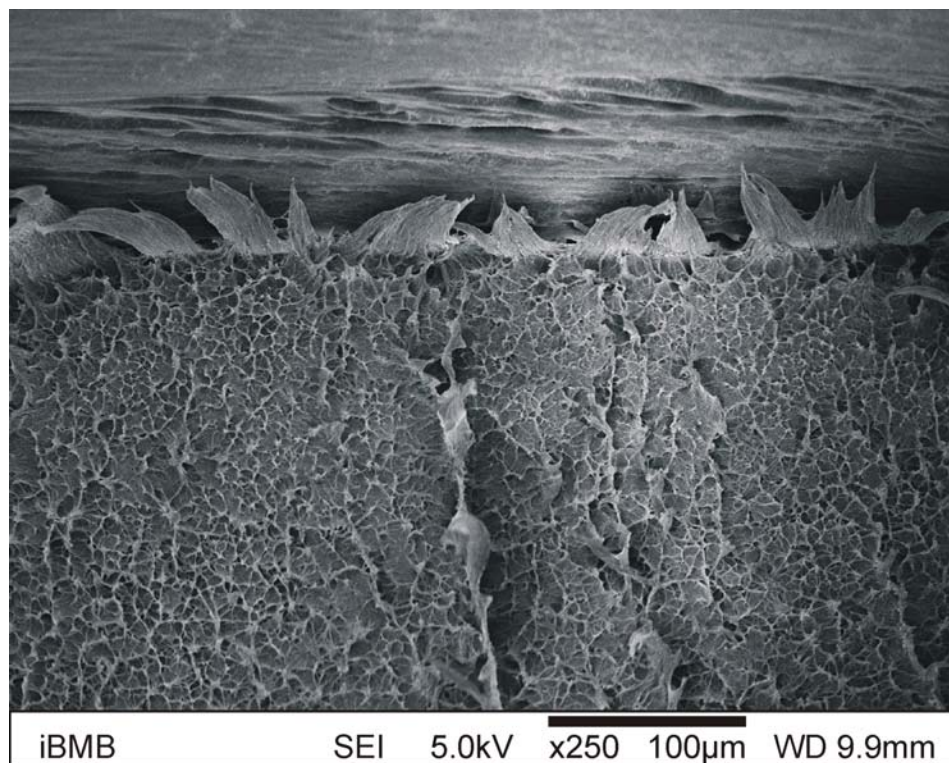


Bild 49: Bruchausgangszone einer mit SiWa 1 und 5,5 N/mm<sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.05) (SiWa 1-S07.06-5,5 N/mm<sup>2</sup>)



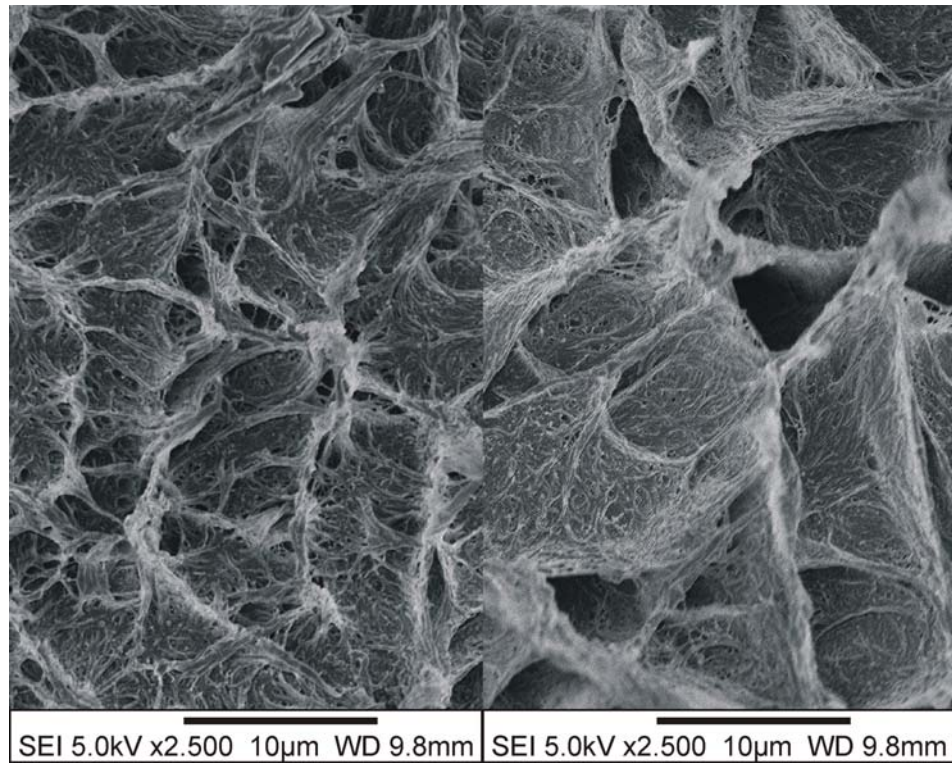


Bild 50: wie Bild 49, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 1-S07.06-5,5 N/mm<sup>2</sup>)

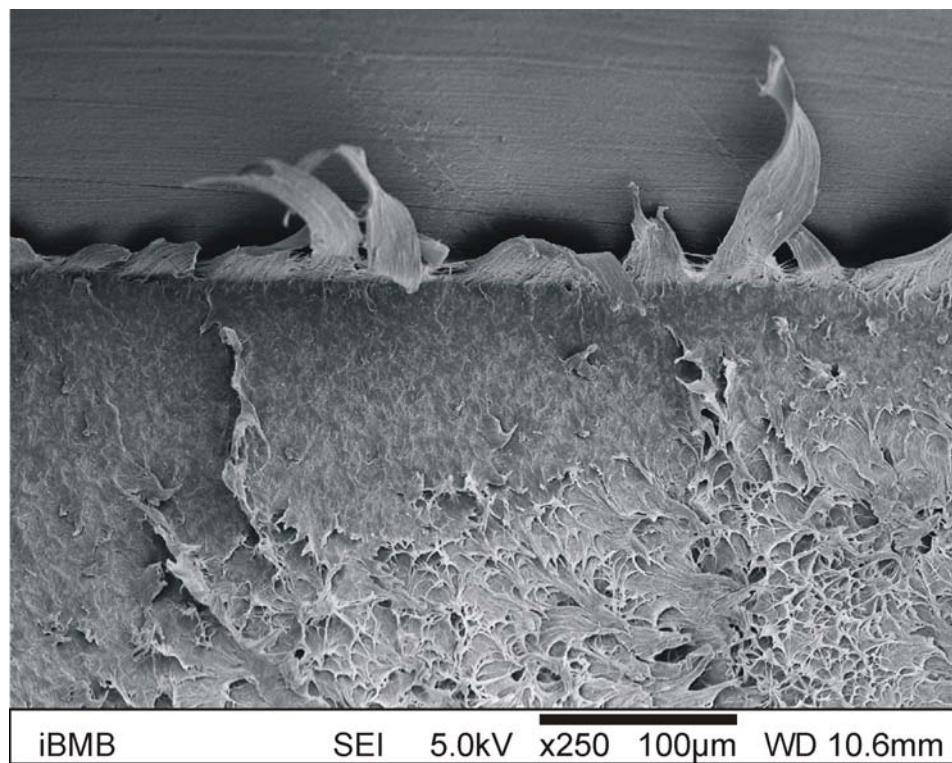


Bild 51: Bruchausgangszone einer mit SiWa 2 und 5,5 N/mm<sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.09) (SiWa 2-S07.09-5,5 N/mm<sup>2</sup>)

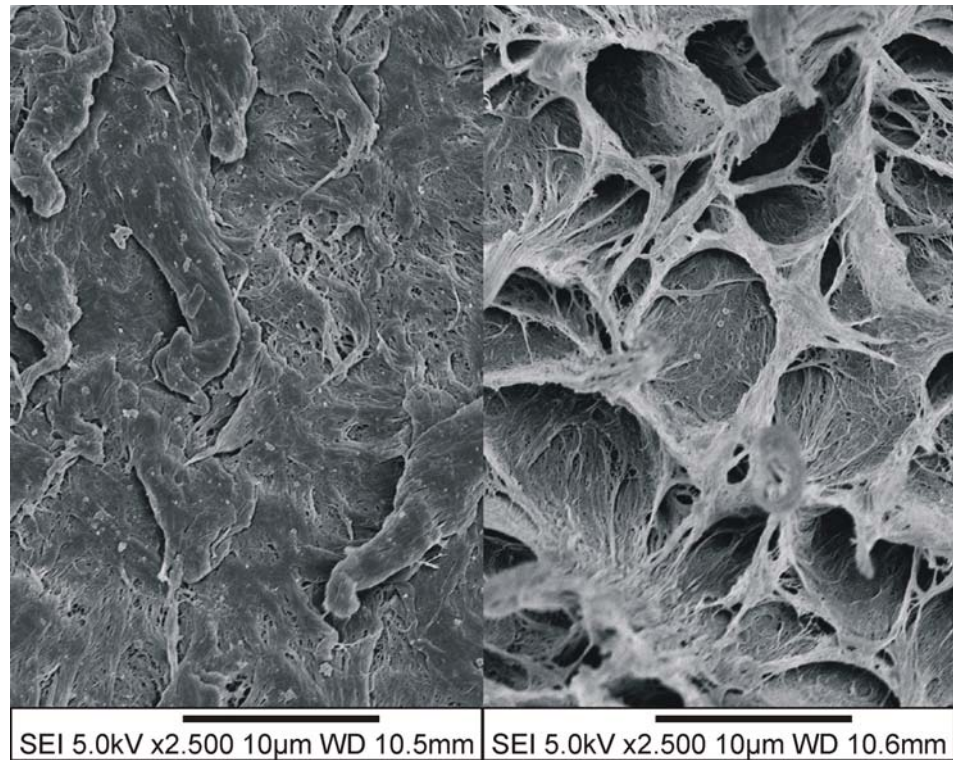


Bild 52: wie Bild 51, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 2-S07.09-5,5 N/mm<sup>2</sup>)

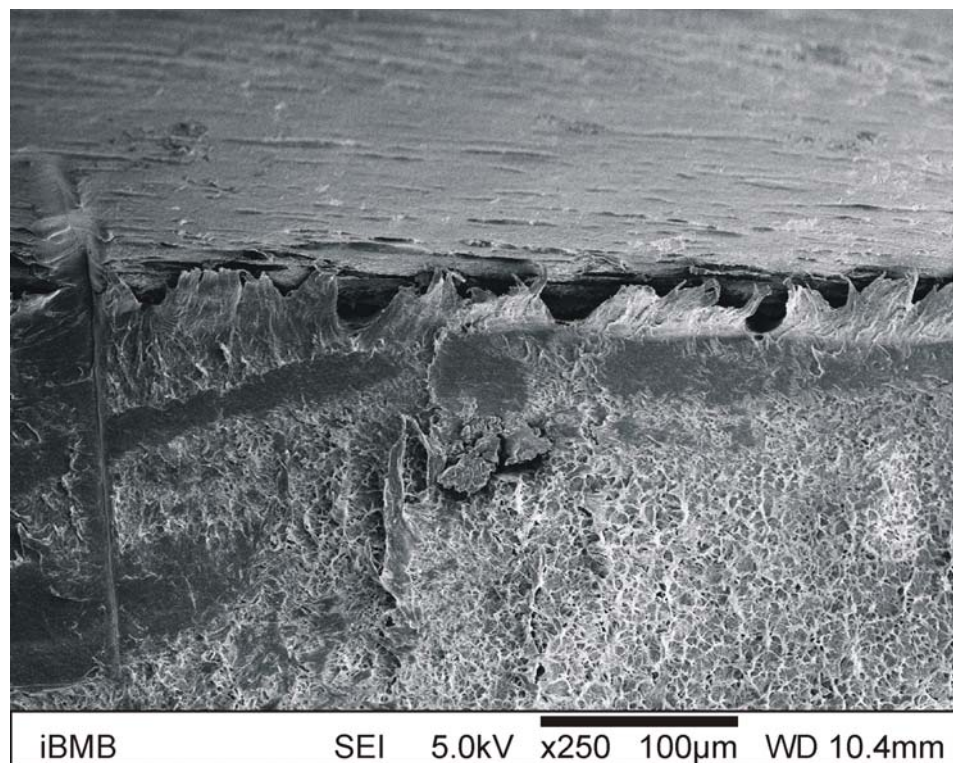


Bild 53: Bruchausgangszone einer mit SiWa 3 und 5,5 N/mm<sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.18) (SiWa 3-S07.18-5,5 N/mm<sup>2</sup>)



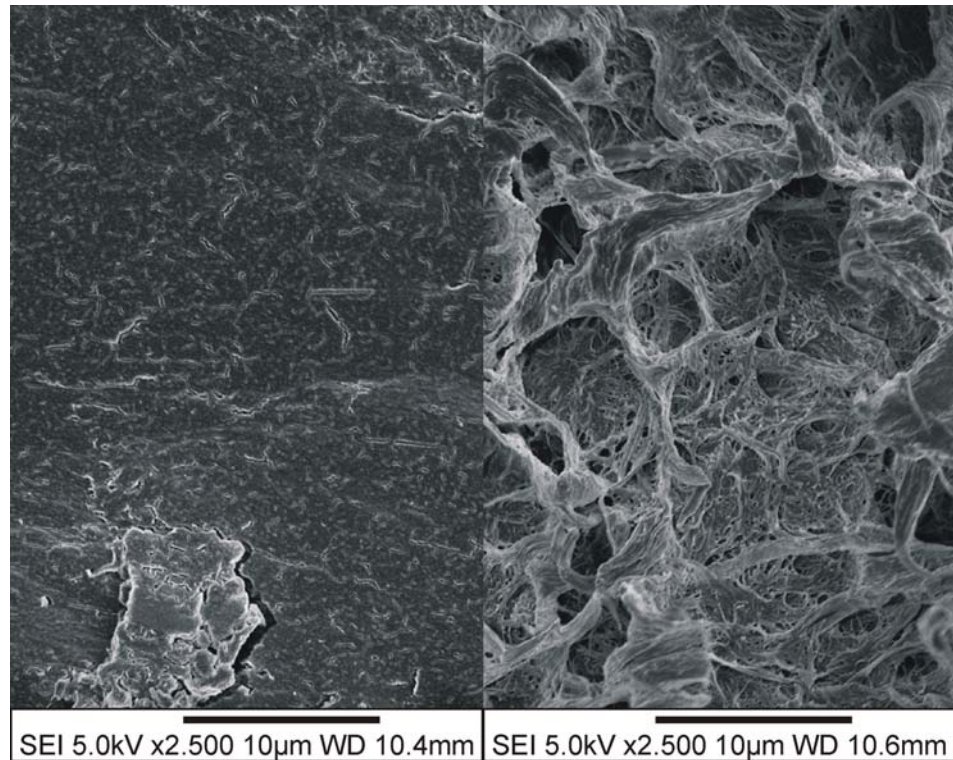


Bild 54: wie Bild 53, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 3-S07.18-5,5 N/mm<sup>2</sup>)

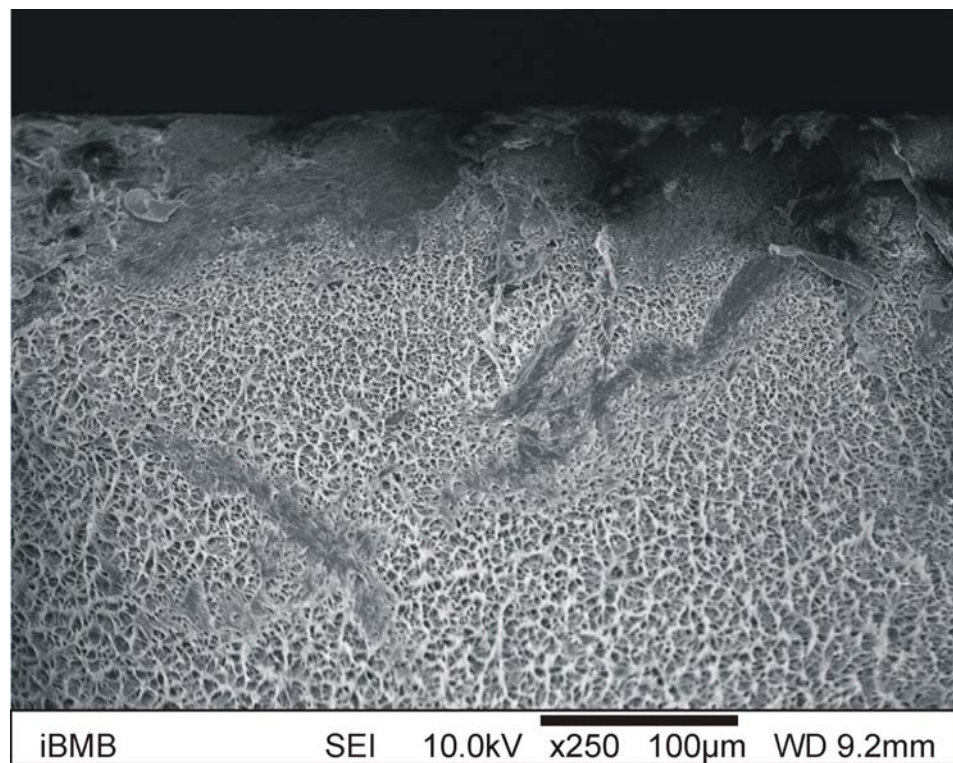


Bild 55: Bruchausgangszone einer mit SiWa 1 und 4,0 N/mm<sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.26) (SiWa 1-S02.26-4,0 N/mm<sup>2</sup>)

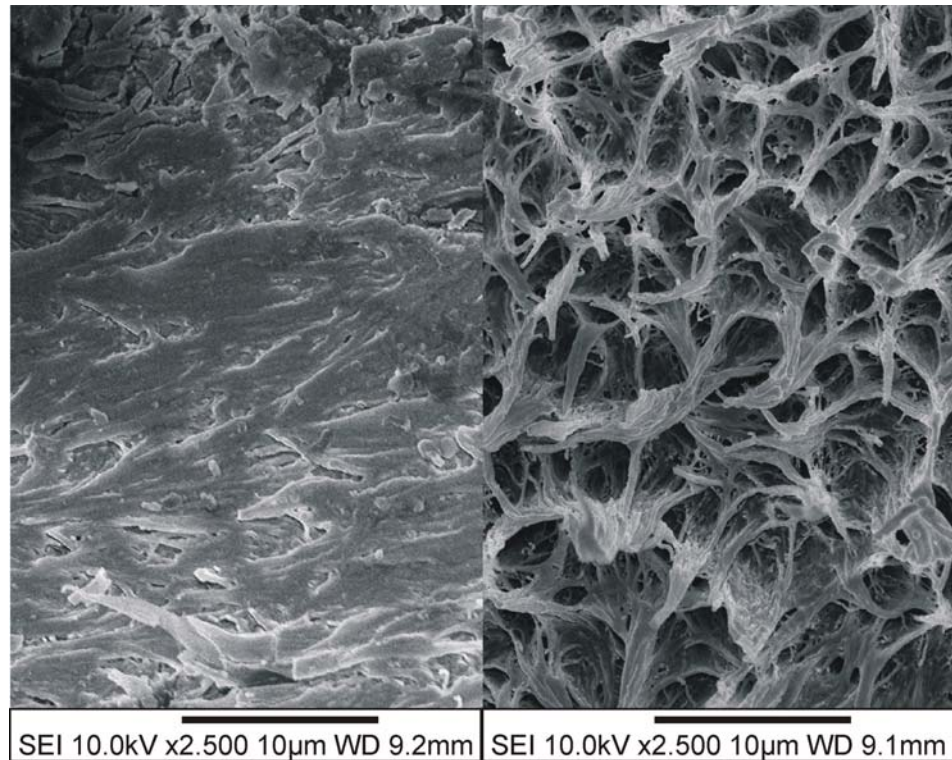


Bild 56: wie Bild 55, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 1-S02.26-4,0 N/mm<sup>2</sup>)

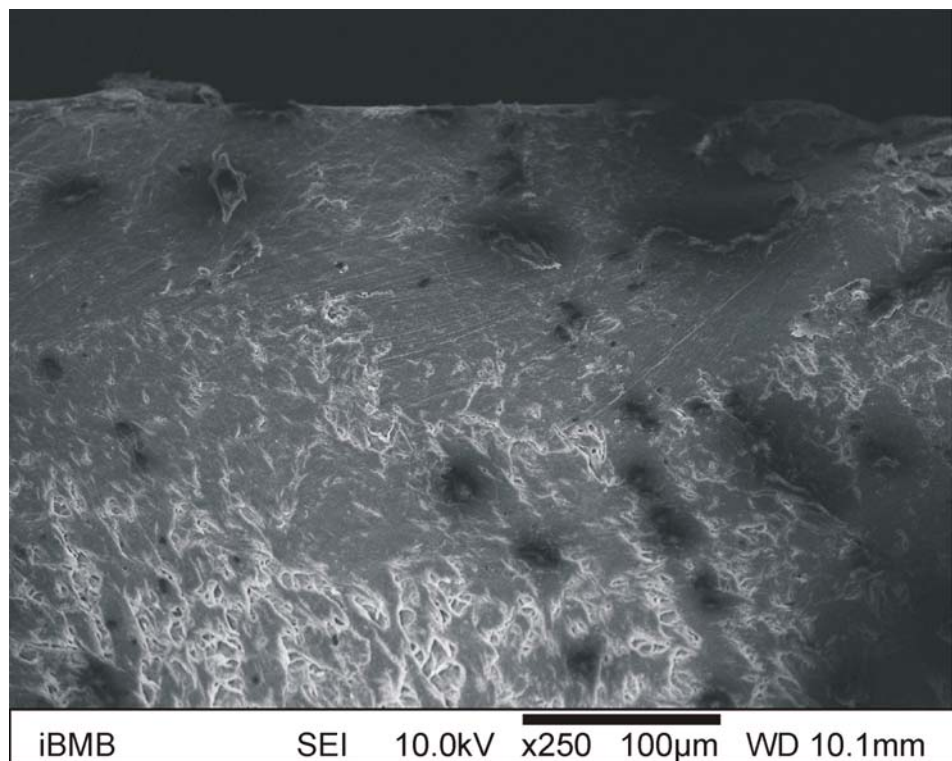


Bild 57: Bruchausgangszone einer mit SiWa 2 und 4,0 N/mm<sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.23) (SiWa 2-S02.23-4,0 N/mm<sup>2</sup>)



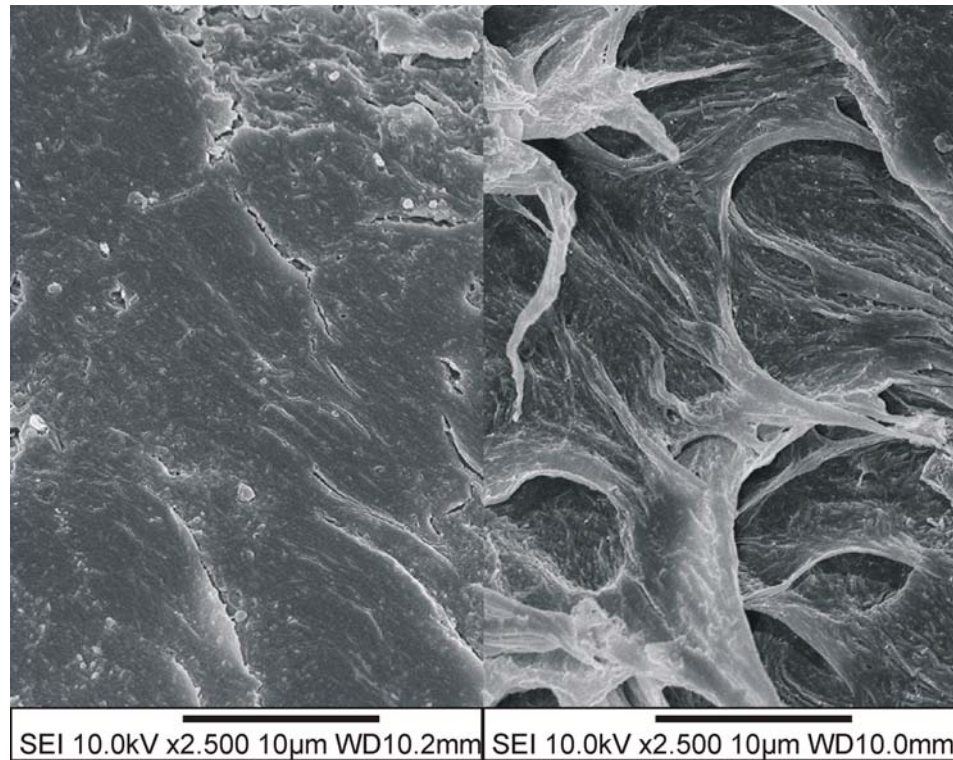


Bild 58: wie Bild 57, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 2-S02.23-4,0 N/mm<sup>2</sup>)

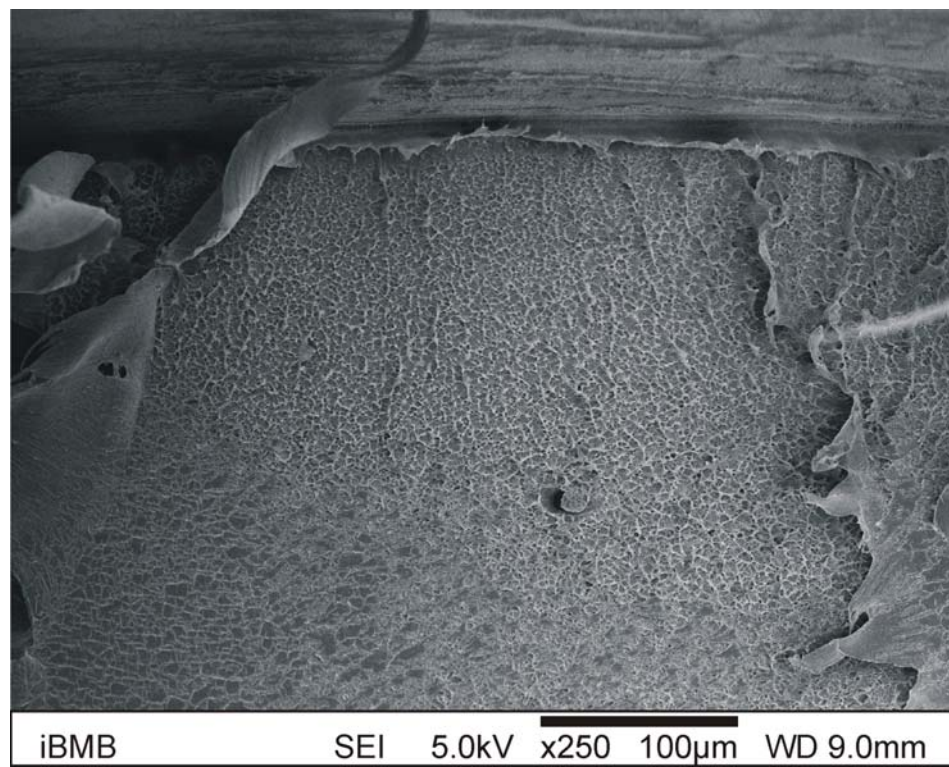


Bild 59: Bruchausgangszone einer mit SiWa 4 und 4,0 N/mm<sup>2</sup> belasteten Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.57) (SiWa 4-S02.57-4,0 N/mm<sup>2</sup>)

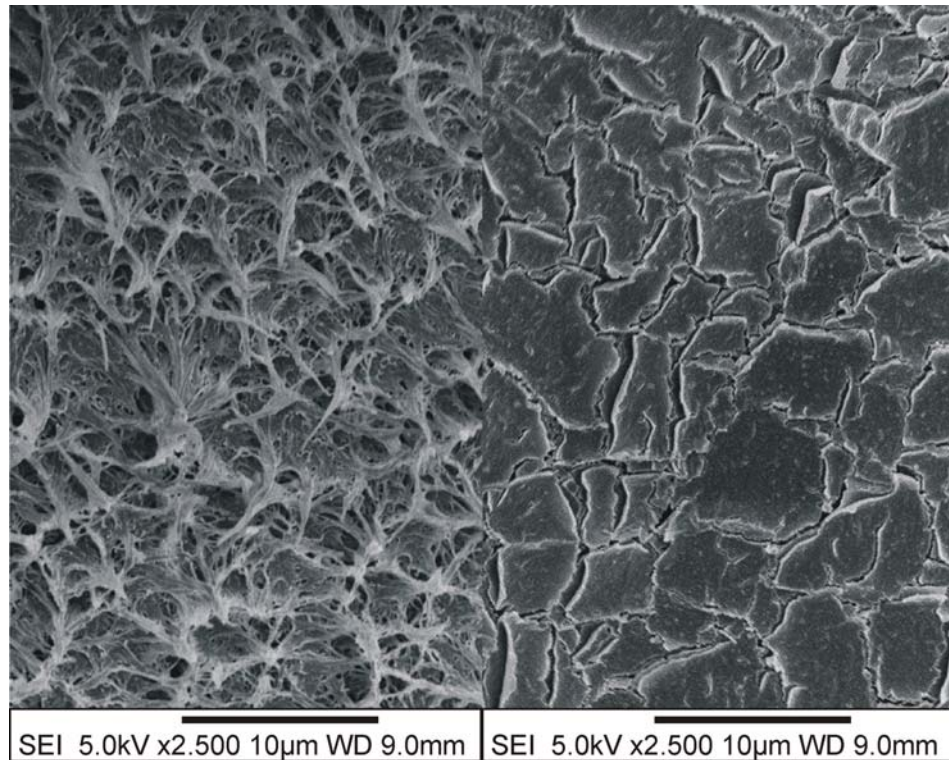


Bild 60: wie Bild 59, jedoch bei 2500-facher Vergrößerung in der Bruchausgangszone (links) sowie im weiteren Verlauf der Bruchfläche (rechts) (SiWa 4-S02.57-4,0 N/mm<sup>2</sup>)

#### 4.4.2 Morphologische Untersuchungen

Da neben der phänomenologischen Betrachtung der Bruchflächen der mikrostrukturelle Hintergrund für das Versagen der im Zeitstand-Zugversuch untersuchten Schweißnähte ebenso von Interesse war, wurden ergänzend bruchnahe innere Oberflächen der Proben nach präparativer Freilegung der polymeren Feinstruktur mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Aufgrund des unterschiedlichen Reflexionsvermögens des grob- und feinsphärolithischen Gefüges konnten die mittels chemischer Ätzung hergestellten Präparate auch für die Lichtmikroskopie verwendet werden, wenngleich das Lichtmikroskop wegen seines eingeschränkten Auslösungsvermögens nicht ausreichte, Detailstrukturen erkennbar aufzulösen.

Zunächst müssen zur Abbildung der Gefügedetails eines Polymeren gefüge-spezifische Voraussetzungen in Form geätzter Oberflächenreliefs zur Kontrasterzeugung im REM geschaffen werden. Ziel ist eine weitestgehend artefaktfreie Probenpräparation, um gesicherte Aussagen und Rückschlüsse über die

Struktur des Polymeren zu gewinnen. Im Falle des untersuchten teilkristallinen Polyethylens ist es sowohl mittels chemischer als auch physikalischer Ätzung möglich, die amorphen Zwischenbereiche bis in Größenordnungen von einigen Mikrometern abzutragen, während die kristallinen Überstrukturen reliefartig stehen bleiben.

Das in dieser Arbeit schwerpunktmäßig, nach jeweils vorausgegangener Anschliffpräparation mittels abgestufter Schleifpapiere und -suspensionen, angewandte chemische Ätzen mittels in Phosphor-, Schwefelsäure und Wasser gelöstem Kaliumpermanganat, auch als kaliumpermanganatische Ätzung bezeichnet, wurde von Olley et al. [118, 119, 120] eingehend beschrieben. Hinweise finden sich auch in [121, 122]. Die von Kowatschewa et al. [123] zur Ätzung von Polyethylen verwendeten Kohlenwasserstoffe (Heptan, Benzol, Xylol, Benzin), die von Friedrich [124] vorgeschlagene Chrom-Schwefelsäure sowie die von Jestädt et al. [125] eingesetzte Chlorsulfonsäure brachten selbst nach 50 h Ätzdauer nicht den gewünschten Erfolg und decken sich somit hinsichtlich der Stoffe Xylol und Chloroform mit den Erfahrungen von Breining [102]. Lediglich das Ätzen bei 70°C in Tetrachlorkohlenstoff soll an einem Polyethylen die Feinstruktur aufgedeckt haben. Von Bonten [126] angegebene Ätzzeiten von 40 Stunden mittels Kaliumpermanganatätzung waren auf das untersuchte Polyethylen nicht übertragbar. Vielmehr waren Ätzzeiten von weniger als zwei Stunden mit zwischen 0,2 und 1%-igen Kaliumpermanganatlösungen für die Freilegung der Strukturen des untersuchten Polyethylens zielführend.

Entscheidend für eine erfolgreiche Kaliumpermanganatätzung bei Raumtemperatur ist zum einen das für das zu untersuchende teilkristalline Polymer geeignete Mischungsverhältnis von Kaliumpermanganat, Phosphor-, Schwefelsäure und Wasser und zum anderen die Zeitdauer der Ätzung. Um sich die Ätzleistung der jeweiligen Säuren zu vergegenwärtigen, wurden Vorversuche mit Phosphorsäure und Wasser sowie mit Schwefelsäure und Wasser jeweils im Mischungsverhältnis 4:1 durchgeführt.



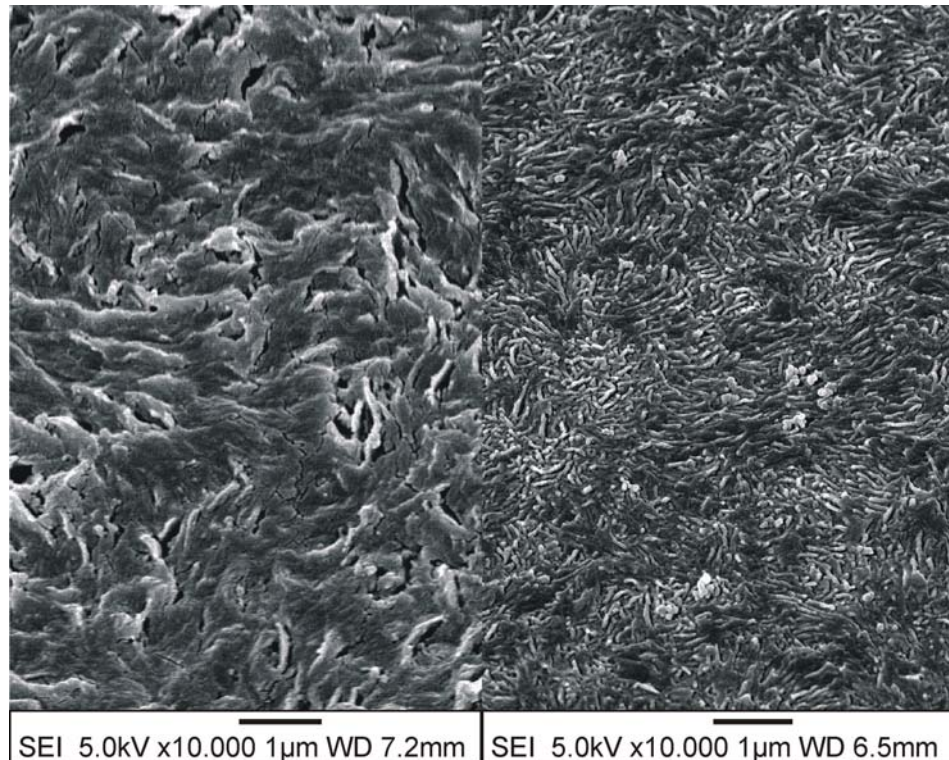


Bild 61: Kaliumpermanganatätzung nach 1 h Ätzdauer bei Raumtemperatur rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Kippwinkel 30 Grad

- links: Ätzung mittels Phosphorsäure und 0,7%-ige  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (Mischungsverhältnis 4:1)  
rechts: Ätzung mittels Schwefelsäure und 0,7%-ige  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (Mischungsverhältnis 4:1)

Beiden Ansätzen wurden 0,7-Vol.% des als starkes Oxidationsmittel bekannten Kaliumpermanganats hinzu gegeben. Der nach 1 h bei Raumtemperatur erzielte Ätzerfolg der jeweiligen Säuren ist in Bild 61 gegenübergestellt. Während der Ansatz mit der Phosphorsäure eine verschmierte nur ansatzweise zu erkennende Struktur erkennen lässt, wird die lamellare Struktur des Polyethylens mit der Schwefelsäure erheblich detaillierter und kontrastreicher herausgearbeitet. Weitere Parametervariationen haben jedoch gezeigt, dass die Verwendung beider Säuren für eine erfolgreiche Ätzung ohne Zerstörung der kristallinen Strukturen unabdingbar ist.

Bild 62 zeigt das Ätzergebnis mit einer im Mischungsverhältnis 10 : 4 : 4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$ ) angesetzten 0,7%-igen  $\text{KMnO}_4$  - Lösung der nach 30 Minuten ansatzweise herausgearbeiteten polymeren Überstruktur im Über-



gangsbereich von feinsphärolithischer Schmelze (unten) zu grobsphärolithischem Grundmaterial (oben) sowie eine annähernd in der Mitte des Bildes erkennbare, horizontal verlaufende Trennlinie in der Fügenaht mit senkrecht zur dieser ausgerichteten Lamellen.

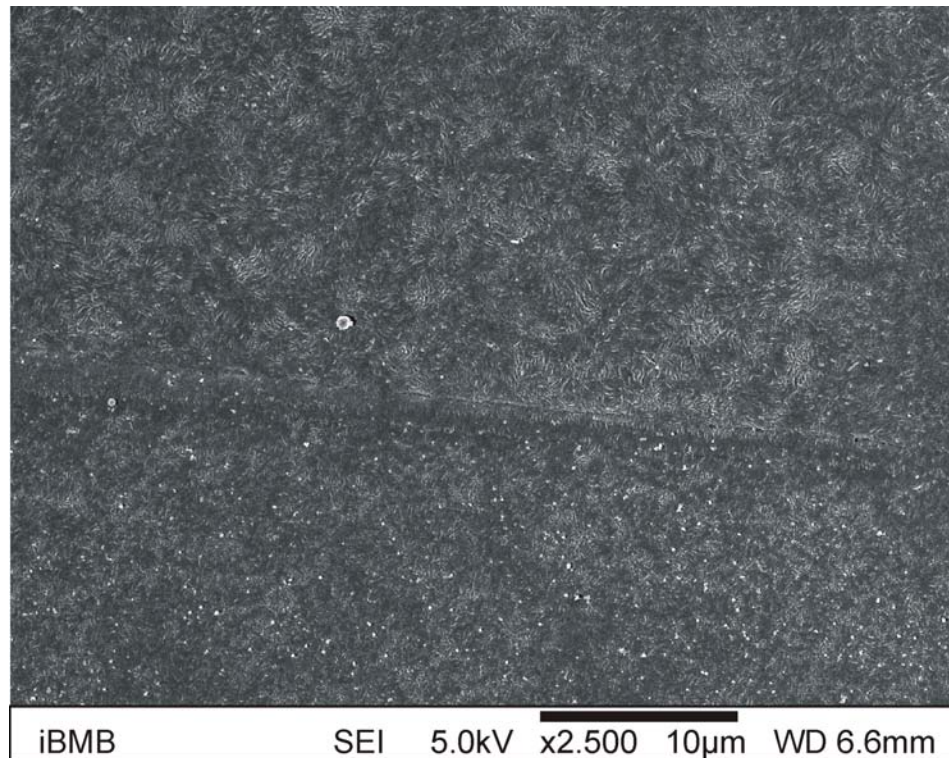


Bild 62: 30-minütige Kaliumpermanganatätzung im Mischungsverhältnis 10 : 4 : 4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$ ) in 0,7%-iger  $\text{KMnO}_4$  – Lösung, Übergangsbereich Schmelze – Grundmaterial, Schweißnahtserie S11

Eine deutlich bessere Darstellung dieses Details liefert Bild 63, wobei statt einer 0,7%-igen eine 0,2%-ige  $\text{KMnO}_4$  – Lösung verwendet wurde und die Ätzdauer zwei Stunden betrug. Bild 64 dokumentiert ebenfalls einen Übergangsbereich, jedoch ohne die vorgenannte Orientierung.

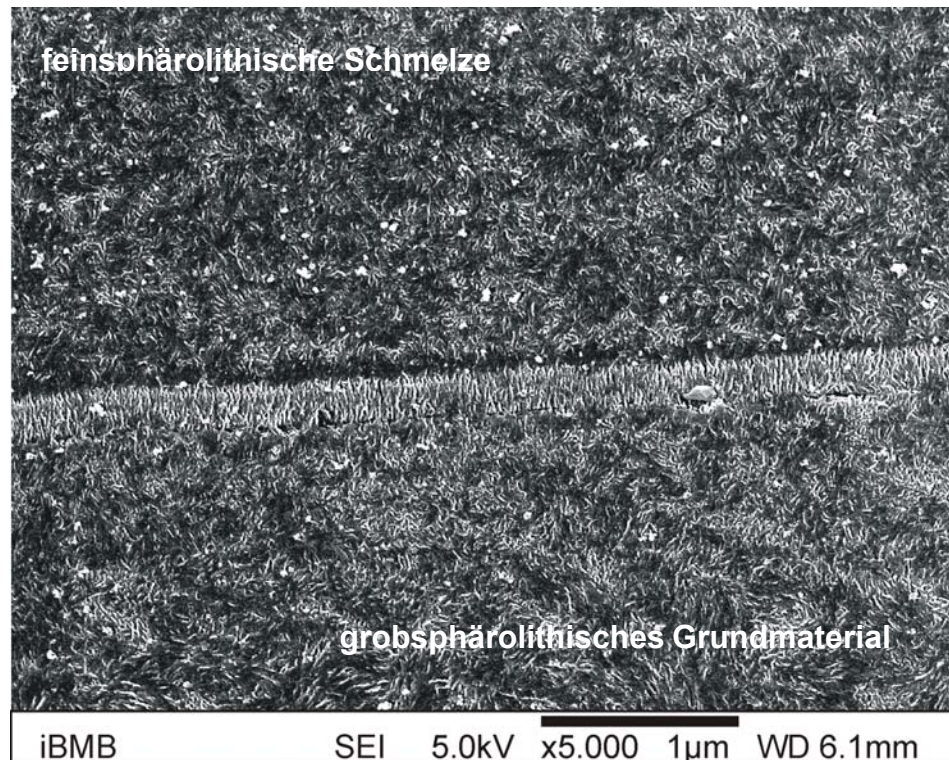


Bild 63: 2-stündige Kaliumpermanganatätzung im Mischungsverhältnis 10 : 4 : 4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$ ) in 0,2%-iger  $\text{KMnO}_4$  – Lösung, Übergangsbereich Schmelze (oben) – Grundmaterial (unten) mit senkrecht zur Trennlinie orientierten Strukturen, Schweißnahtserie S 11

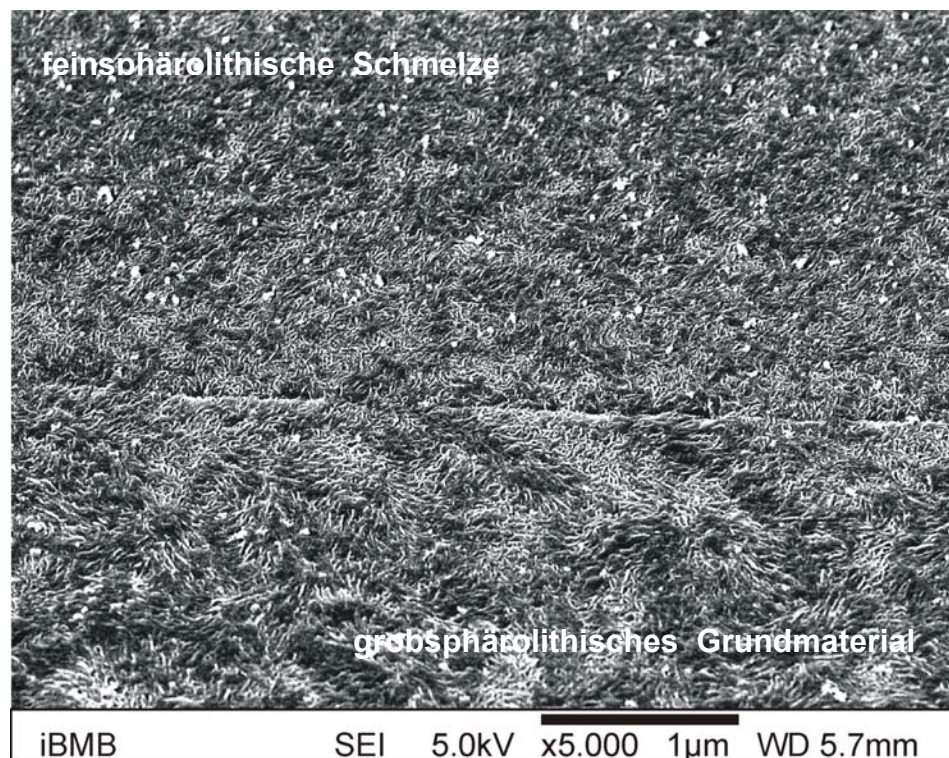


Bild 64: wie Bild 63, jedoch Übergangsbereich Schmelze (oben) – Grundmaterial (unten), Bereich ohne senkrecht zur Trennlinie orientierten Strukturen, Schweißnahtserie S11



Die Anschliffpräparationen mit anschließender kaliumpermanganatischer Ätzung wurden an senkrecht zur Bruchfläche hergestellten, aus der Probekörpermitte entnommenen Probenoberflächen vorgenommen, um ergänzende Aussagen über die Bruchausgangszone und den Bruchverlauf zu erhalten. Dass dabei filigranere Bruchstrukturen durch das Ätzen entfernt wurden, musste zu Gunsten der sich auf diesem Präparationsweg abbildbaren sphärolithischen Struktur in Kauf genommen werden. Erkennbar wurden dabei auch Eindringtiefe und Ausbreitung der Medien im Bereich des Bruchausgangs und im weiteren Verlauf der Bruchzone.

Bei der in SiWa 1 bei einer Prüfspannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  eingelagerten Probe der Serie S7 (S7.05) fand der Rissausgang im feinsphärolithischen Bereich des Schweißwulstfußes statt (Bild 65). Der Bruch läuft horizontal nach links aus dem Bild in das sich anschließende grobsphärolithische Gefüge hinein.

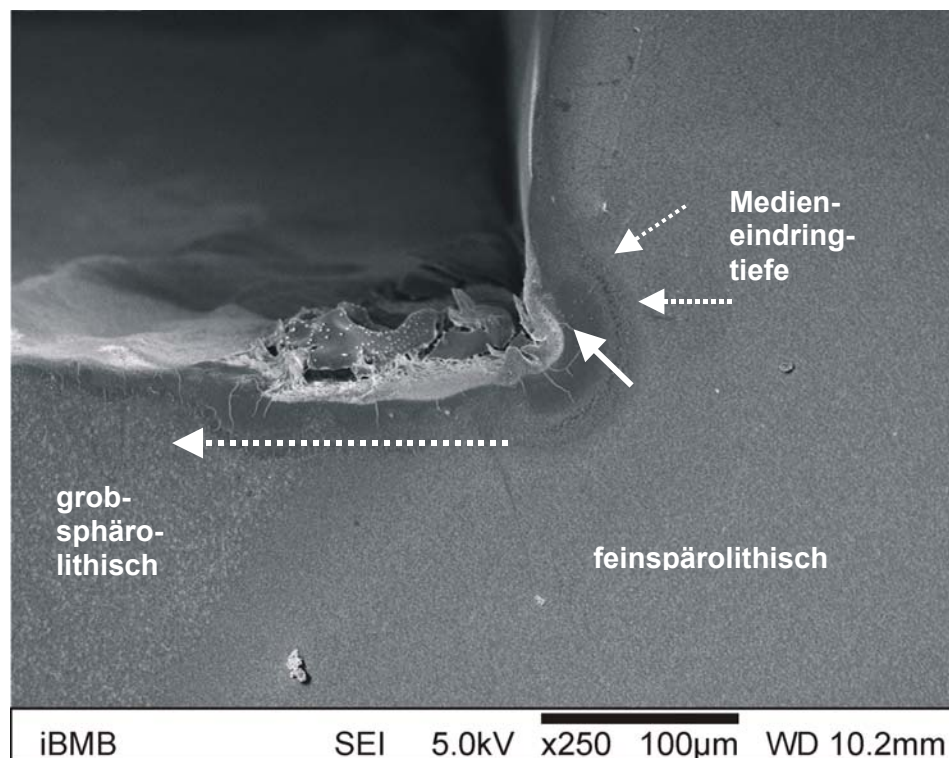


Bild 65: Bruchausgangsbereich (weißer Pfeil) einer mit SiWa 1 beaufschlagten Probe der Serie S7 (S7.05, Standzeit 896 Stunden). Der Riss läuft von rechts aus dem feinsphärolithischen Gefüge der Schmelze nach links in das grobsphärolithische Gefüge der Kunststoffdichtungsbahn (gestrichelter weißer Pfeil).

Im Bruchausgangsbereich ist die am dunkel gefärbten Hof erkennbare Eindringtiefe des Mediums aufgrund des dort am stärksten aufgelockerten Gefüges mit rund 50 µm am größten (siehe Markierung durch durchlaufenden weißen Pfeil im Bild). Kurz nach dem Eintritt in das grobsphärolithische Gefüge lässt sie jedoch rasch nach. Der Riss begann aufgrund der sich mit der Abnahme des Restquerschnitts vergrößernden Verformungen in Richtung des in Bild 65 weisenden gestrichelten Pfeils zu laufen.

Ähnliche Verhältnisse liefert der in Bild 66 dargestellte, durch einen durchlaufenden weißen Pfeil markierte Bruchausgang einer in SiWa 2 eingelagerten Probe der Serie S7 (S7.10). Auch hier beginnt der Anriss im feinsphärolithischen Gefüge des Schweißwulstes im Übergangsbereich zwischen Schweißwulst und Schmelze und läuft in den benachbarten grobsphärolithischen Bereich des Grundmaterials hinein.

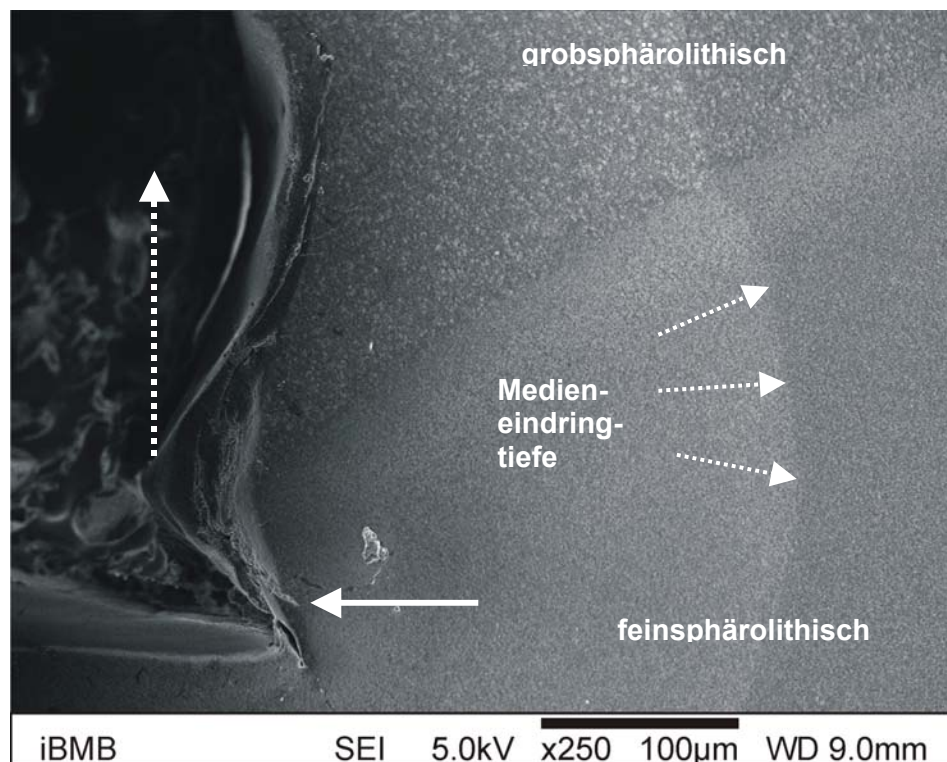


Bild 66: Bruchausgangsbereich (weißer Pfeil) einer mit SiWa 2 beaufschlagten Probe der Serie S7 (S7.10, Standzeit 816 Stunden) Der Riss läuft von unten aus dem feinsphärolithischen Gefüge der Schmelze nach oben in das grobsphärolithische Gefüge der Kunststoffdichtungsbahn (gestrichelter weißer Pfeil).

In diesem Fall ist die Eindringtiefe des Mediums im Bereich des Bruchausgangs mit rund 200 µm jedoch um ein Vielfaches größer als bei der in Bild 65 dargestellten Probe S7.05.

Dem Anriss geht demnach eine vorherige Auflockerung mit medienbedingter Steigerung der molekularen Gleitmöglichkeiten des Gefüges in der für die Medien aufgrund ihrer Struktur am leichtesten zugänglichen, feinsphärolithischen Schmelze voraus. Der in Bild 66 mit einem weißen Pfeil gekennzeichnete Bruchausgang liegt im Einflussbereich des Kerbgrundes des Schweißwulstes innerhalb der Schmelze.

Vergleicht man die Bilder 65 und 66, wird deutlich, dass die Eindringtiefe bei der in Bild 66 dargestellten Probe rund viermal so groß ist wie bei der in Bild 65 abgebildeten Probe. Dies dürfte auf die Wirkung der im SiWa 2 enthaltenen Salpetersäure zurückzuführen sein. Das Bruchverhalten wird vom Sorptions- und Diffusionsvermögen und einer damit einhergehenden Erweichung des polymeren Gefüges bestimmt. Die Eindringtiefe ist angesichts der vergleichbaren Standzeiten der beiden Proben offensichtlich auch vom Medium abhängig.

Bild 67 dokumentiert am Beispiel einer in SiWa 1 eingelagerten Probe der Serie S2 (S2.04) den Bruchausgang ebenfalls im feinsphärolithischen Gefüge der Schmelze. Der weitere Rissverlauf verläuft in diesem Fall jedoch nicht wie bei den Schweißnahtproben der Serie S7 in das grobsphärolithische Gefüge des benachbarten Grundmaterials, sondern hier in das feinsphärolithische Gefüge.

In der im Bild mit einem weißen Pfeil markierten, feinsphärolithischen Bruchausgangszone sind verformungs- und medienbedingte Gefügauflockerungen zu erkennen. Nach oben hin ist ein offensichtlich im Bereich der Bindenaht verlaufender Anriss vom Bruchausgang ausgehend zu sehen.

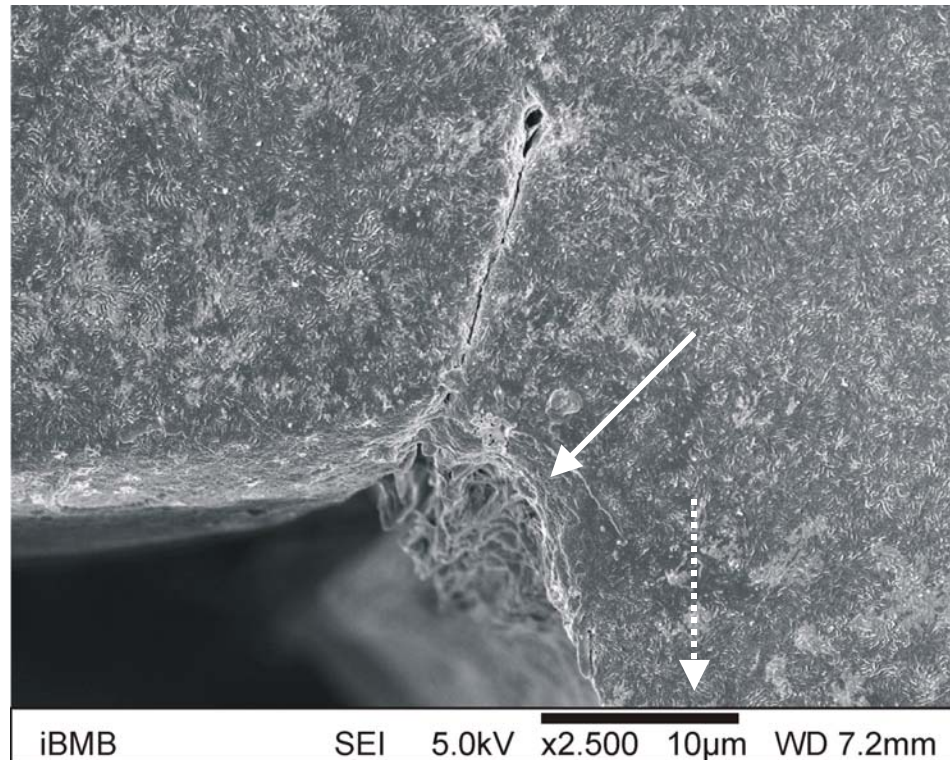


Bild 67: Bruchausgangsbereich (weißer Pfeil) einer in das SiWa 1 eingelagerten Probe der Serie S2 (S2.04, Standzeit 728 Stunden)  
Der Riss läuft hier von oben aus dem feinsphärolithischen Gefüge der Schmelze nach unten in das feinsphärolithische Gefüge der Kunststoffdichtungsbahn (gestrichelter weißer Pfeil).

Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Bruchflächen dokumentieren die Spannweite der sich medienspezifisch von spröde bis duktil ausbildenden Bruchformationen. In der Regel wurden bei dem hier vorliegenden, durch Spannungsrissbildung induzierten Versagen im Bereich des Rissursprungs spröde Bruchausgangszonen festgestellt, die sich je nach Medienwirkung im weiteren Rissverlauf entweder fortschreitend spröde und erst zu einem späteren Zeitpunkt duktiler ausbilden oder bereits frühzeitig in duktile Strukturen übergehen. Oxidierende Säuren sorgen offenkundig für Versprödungen, wobei die Wirkung der anorganischen Salpetersäure der der organischen Säuren deutlich überlegen ist. Weichmachende Medieninhaltsstoffe wie das Dibutylphthalat hingegen unterstützen zwar die Ausbildung duktiler Bruchstrukturen, weichen den Polymerverband jedoch auf, hinterlassen in der Bruchfläche einen verschmierten Eindruck und führen nicht zuletzt zu beschleunigtem Versagen.

Die senkrecht zur Bruchfläche mittels chemischem Ätzen freigelegte Mikrostruktur dokumentierte zum Einen das Ausmaß der Medieneindringtiefe, und ließ zum Anderen erkennen, dass das Medium weit über den eigentlichen Rissursprung hinaus in das Gefüge eingedrungen ist und zu einer Aufweichung mit einhergehender Auflockerung des Gefüges geführt hat.

In den bisherigen morphologischen Untersuchungen wurden thermisch ursächliche, die polymere Struktur beeinträchtigende Effekte nicht berücksichtigt. So wären einerseits, abgesehen vom werkseitigen Extrusionsprozess, bereits während des Fügevorgangs thermische Schädigungen durch den Heizkeil in der Fügenaht aber auch während des bei der erhöhten Temperatur von 80 °C durchgeführten Zeitstand-Zugversuchs denkbar. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden die im folgenden Abschnitt beschriebenen thermoanalytischen Verfahren angewendet. In diesem Zuge wurde auch die von der jeweiligen Sphärolithgröße abhängige Kristallinität ermittelt, die ein Maß einerseits für die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Medien und andererseits für die Spannungsrissbildung ist.

#### 4.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Um Kenntnisse über bereits beim Schweißen infolge Wärmeeinwirkung vom Heizkeil induzierte Schädigungen des Werkstoffs und über die thermische Beanspruchung während der bei erhöhten Temperaturen durchgeführten Langzeiteinlagerungen zu erlangen, wurden Schweißnähte gemäß der in Bild 26 dargestellten Prinzipskizze schichtweise mittels Mikrotomie parallel zur Schweißnaht in etwa 25 bis 30  $\mu\text{m}$ -Schritten abgetragen und an den sich aus einer Probenbreite von 20 mm ergebenden jeweils rd. 5 mg schweren Proben Untersuchungen zur Oxidationsstabilität mittels dynamischer Differenz-Thermoanalyse - auch als Differential Scanning Calorimetry (DSC) bezeichnet - durchgeführt.

Gleichzeitig wurde die Kristallinität ermittelt, die neben der mechanischen Festigkeit maßgeblich für die chemische Widerstandsfähigkeit des Werkstoffs verantwortlich ist. Sie steigt mit zunehmender Kristallinität, was aber auch zu einer Erhöhung der Spannungsrissempfindlichkeit führt. Neben den werkseitigen Herstellungsbedingungen für die Kunststoffdichtungsbahn wird die Struktur des aufgeschmolzenen Grundmaterials im Schweißnahtbereich durch die thermischen Bedingungen beim Schweißen mit der Heizkeilschweißmaschine beeinflusst, die durch die Schweißparameter Temperatur, Geschwindigkeit und Fügedruck geprägt sind. Die herrschende Umgebungstemperatur nimmt zudem Einfluss auf die Abkühlgeschwindigkeit und damit auf die sich in der Fügezone ausbildende lokale Kristallinität.

Beim thermoanalytischen Messverfahren der DSC handelt es sich um ein volumenintegrales Verfahren. Die Ortsauflösung des interessierenden Kennwerts hängt von der Zielgenauigkeit der Entnahme ab. Erfasst man beispielsweise einen Übergangsbereich von grob- zu feinsphärolithischem Gefüge, wird der thermoanalytisch ermittelte Kennwert weder für das eine noch das andere Gefüge repräsentativ sein.

Bei der Bestimmung der Oxidationsstabilität ist nach Müller [3] zu berücksichtigen, dass Wirkungsmechanismus und Migrationsverhalten des



Stabilisators bei der für OIT-Messung (OIT = Oxidations-Induktionszeit) gewählten Temperatur – hier bei 210 °C – widergespiegelt werden und nicht dem der bei der tatsächlichen Anwendungstemperatur entsprechen. Während primäre Antioxidantien wie sterisch gehinderte Amine (HALS = Hindered Amine Light Stabilisators) und Phenole in Temperaturbereichen bis 150 bzw. 300 °C wirksam sind, kommen die zum Schutz vor Oxidation bei hohen Verarbeitungstemperaturen eingesetzten sekundären Antioxidantien in Form von Phosphiten zwischen 150 und 300°C zum Tragen.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zur Oxidationsstabilität dokumentieren somit einerseits die im Schweißprozess bei hohen Heizkeiltemperaturen in der Fügezone vonstatten gegangene Aufzehrung sekundärer Antioxidantien, während die Messungen an im Zeitstand-Zugversuch eingelagerten Proben Hinweise auf Verbrauch und extraktionsbedingte Migrationsvorgänge sowohl primärer als auch sekundärer Antioxidantien liefern. Der Verlust der Gebrauchseigenschaften einer Kunststoffdichtungsbahn wird also zunächst von der Induktionszeit des Stabilisatorverbrauchs und anschließend von der danach einsetzenden Autooxidation bestimmt. Da Migrationsvorgänge in den amorphen Bereichen des Polymeren ablaufen, ist zu erwarten, dass das mit einem höheren Anteil ausgestattete feinsphärolithische Gefüge bevorzugt Stabilisatoren freisetzt.

#### **4.5.1 Bestimmung der Oxidationsstabilität**

Die Bestimmung der durch thermische Beeinträchtigung oder Alterungsprozesse verminderten Oxidationsstabilität eines Werkstoffs kann auf zwei Wegen mittels DSC erfolgen, nämlich mit der statischen oder der dynamischen Methode.

Bei der statischen Methode zur Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit wird eine Probe unter inerter Gasatmosphäre, in der Regel Stickstoff (N<sub>2</sub>), linear auf eine vorgewählte Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur aufgeheizt und die Temperatur konstant gehalten. Nach Erreichen der Temperatur und Einstellung eines Temperaturgleichgewichtszustands nach rund drei Minuten wird die Spülgasatmosphäre von inertem N<sub>2</sub> auf oxidativ wirkende Luft oder

Sauerstoff umgeschaltet und die Zeit gemessen, bis das DSC-Signal von der Basislinie abweicht. Als Oxidations-Induktionszeit wird die Onset-Zeit in Minuten ermittelt, die sich durch den Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie mit der Tangente an den exotherm abweichenden Kurvenverlauf ergibt.

Das Verfahren ist in den Normen ASTM D 3895 [127], DS 2131.2 [128] und ISO 11357-6 [129] festgelegt. Weitere Hinweise finden sich in den Normen DIN EN 728 [130] und ASTM D 5885-97 [131]. Diese Regelwerke schreiben als reaktiv wirkendes Gas Sauerstoff vor. In der Literatur wird auch die Verwendung von Luft empfohlen [132]. Die Wahl des Spülgases hat jedoch, wie an Polyethylen durchgeführte Messungen der Oxidationstabilität in Bild 68 zeigen, erheblichen Einfluss auf die zu ermittelnde OIT [133]. Unter reiner Sauerstoffatmosphäre werden kürzere OIT-Werte als unter Luft beobachtet. Vergleichende Betrachtungen können demnach nur unter gleichen Probenbedingungen erfolgen.

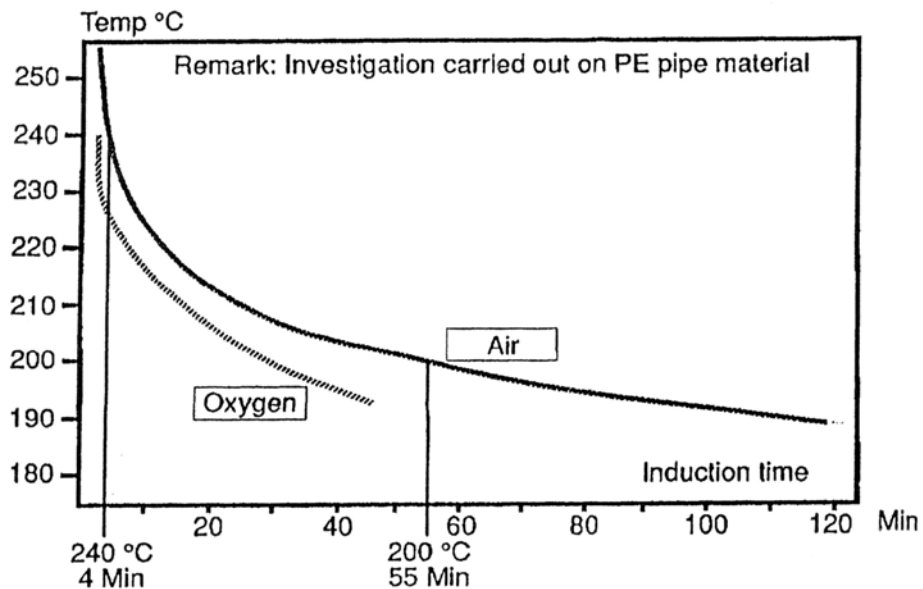


Bild 68: Bestimmung der OIT an Polyethylen unter Luft und unter Sauerstoffatmosphäre [in 133].

Bei der dynamischen Methode zur Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit wird die Probe mit einer festgelegten Aufheizrate dynamisch bis zur exotherm einsetzenden Oxidationsreaktion aufgeheizt. Als Spülgas wird von Versuchs-

beginn an Sauerstoff oder Luft verwendet. Als Oxidations-Induktionszeit wird die Onset-Temperatur ermittelt, die sich durch den Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie mit der Tangente an den exotherm abweichenden Kurvenverlauf ergibt.

Die Messungen der Oxidationsstabilität wurden im vorliegenden Fall nach der statischen Methode durchgeführt. Zu Referenzzwecken wurde jeweils eine nicht dem Zeitstand-Zugversuch ausgesetzte Probe der Serie S2 und S7 untersucht. Die dynamische Aufheizung der in 40 µl fassende Aluminiumtiegel eingewogenen, etwa 5 mg schweren Proben erfolgte von 25 bis 210°C mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Während der dynamischen Phase wurde Stickstoff als Spülgas verwendet, in der statischen, isothermen Phase bei 210°C reiner Sauerstoff. Die Spülgasrate betrug jeweils 50 ml/min. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Bildern 69 und 70 dargestellt. Die gemessenen OIT-Werte wurden den jeweiligen Schnitttiefen zugeordnet, wobei die Schweißnähte präparativ einspannungsbedingt nicht vollständig aufgeschnitten werden konnten. Die auf die jeweilige Schweißnaht bezogene Symmetrieachse wurde in die Diagrammmitte bei 0 µm gelegt. Den Messwerten wurde mit der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate [134] eine Trendlinie angenähert.

Während die in Bild 69 dargestellten Messwerte der Oxidationsstabilität an einer Probe der Serie S2 keine signifikanten Hinweise auf thermisch beeinträchtigte Bereiche liefern, fallen am Verlauf der in Bild 70 zu sehenden Ergebnisse an einer Probe der Serie S7 die zur Oberfläche der Kunststoffdichtungsbahn abfallenden, vergleichsweise niedrigen OIT-Werte auf. Zum Querschnittsinneren der Bahn steigen die Werte auf ein Maximum an, um dann nach Überschreiten zum Schmelzebereich hin wieder abzufallen, allerdings auch nicht mehr auf die niedrigen Werte des Randbereichs.

Diese Messungen lassen erkennen, dass ein Stabilisatorverlust bei Schweißtemperaturen bis 350°C nicht zu befürchten ist. Vielmehr werden durch Umgebungseinflüsse beeinträchtigte Randbereiche in der Schweißnahtzone durch die Plastifizierung und den Schmelzeffluss in den Schweißwulst ausgetragen [135].

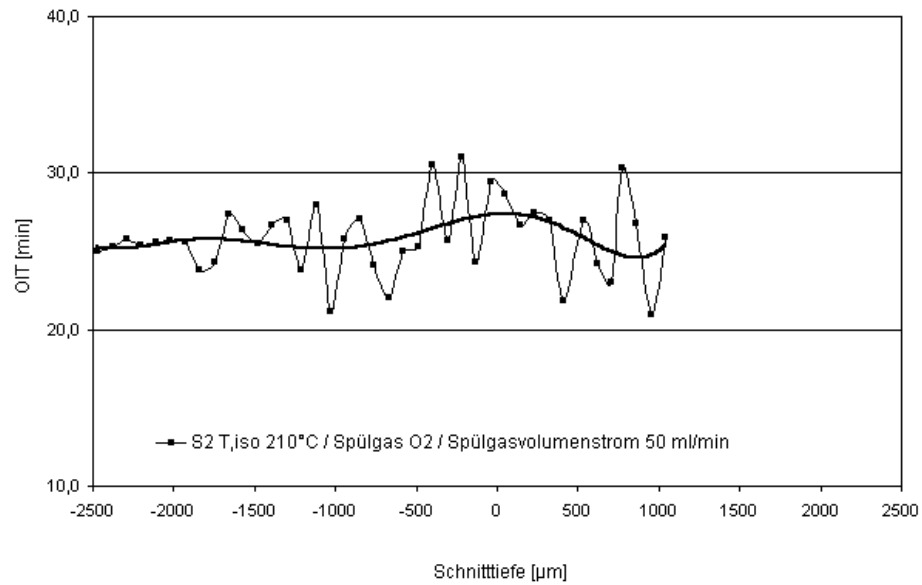


Bild 69: Messungen der OIT über den Querschnitt einer Schweißnaht der Serie S2 (S02.24)

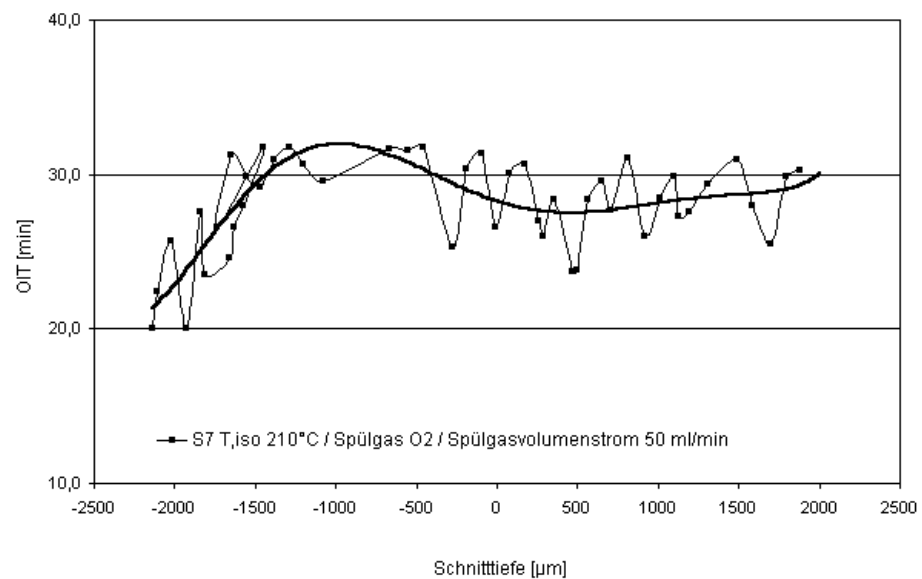


Bild 70: Messungen der OIT über den Querschnitt einer Schweißnaht der Serie S7 (S07.37)

Weitere Messungen der Oxidationsstabilität an oberflächennahen, in einer Tiefe bis zu 30 µm nach unterschiedlichen Einlagerungszeiträumen im Zeitstand-Zugversuch entnommenen Proben liefern Hinweise auf den zeitabhängigen Stabilisatorverbrauch im Zeitstand-Zugversuch bei 60 °C (Bild 71).

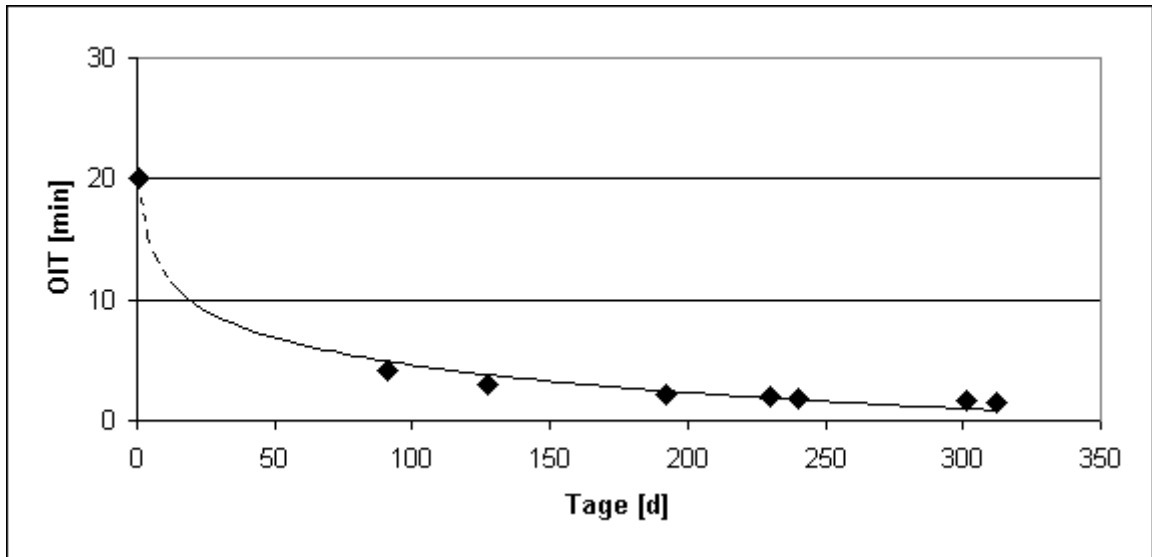


Bild 71: Oberflächennahe, sich bis in 30 µm Tiefe erstreckende OIT-Werte in Abhängigkeit von der Einlagerungsdauer. Der erste mit 20 min gemessene Wert wurde an einer „unbelasteten“ Referenzprobe gleichen Materials ermittelt.

Wenngleich erste Messungen an aus gerissenen Schweißnahtproben außerhalb des Rissbereichs entnommenen Proben erst nach knapp 100 Tagen erfolgen konnten, so dokumentieren die Werte doch den drastischen oberflächennahen Stabilisatorverlust bereits im ersten Drittel des erfassten Gesamteinlagerungszeitraums von etwas mehr als 300 Tagen. Die OIT fällt vom Ausgangswert einer „unbelasteten“ Ausgangsprobe mit 20 min auf etwa 4 min ab und reduziert sich im weiteren Verlauf bis auf 1,5 min.

Querschnittserfassende OIT-Messungen an einer sich durch die kürzeste Standzeit ausgewiesenen Probe der Serie S2 (S2.04) in Bild 72 wiederum zeigen, dass der Stabilisatorverlust bereits bis fast zur Mitte des Dichtungsbahnenquerschnitts fortgeschritten ist. In der Mitte der Probe werden OIT-Werte in Größenordnungen der Ausgangswerte von knapp unter 20 min erreicht. Rechts von der eingezeichneten Querschnittsmitte der Kunststoffdichtungsbahn ist bereits der dem Anstieg auf der linken Querschnittshälfte folgende Abfall der OIT-Werte erkennbar.

Untersuchungen an zunehmend länger eingelagerten Proben unterstreichen den zeit- und querschnittsabhängigen Stabilisatorverlust. So dokumentieren die

Ergebnisse einer 312 Tage alten Probe, dass der Stabilisator mit OIT-Zeiten von nur noch 2 min im Randbereich und in Querschnittsmitte von knapp über 3 min über den gesamten Querschnitt der Probe nahezu vollständig aufgezehrt wurde.

Zwischen diesen minimalen und maximalen Standzeiten an 127 und 230 Tage alten Proben ermittelte Werte bestätigen die zeitabhängige Abnahme dieses bereits in Bild 71 dargestellten Zusammenhangs. Der von der Standzeit querschnittsabhängige Zusammenhang des Stabilisatorverbrauchs ist in Bild 72 wiedergegeben.

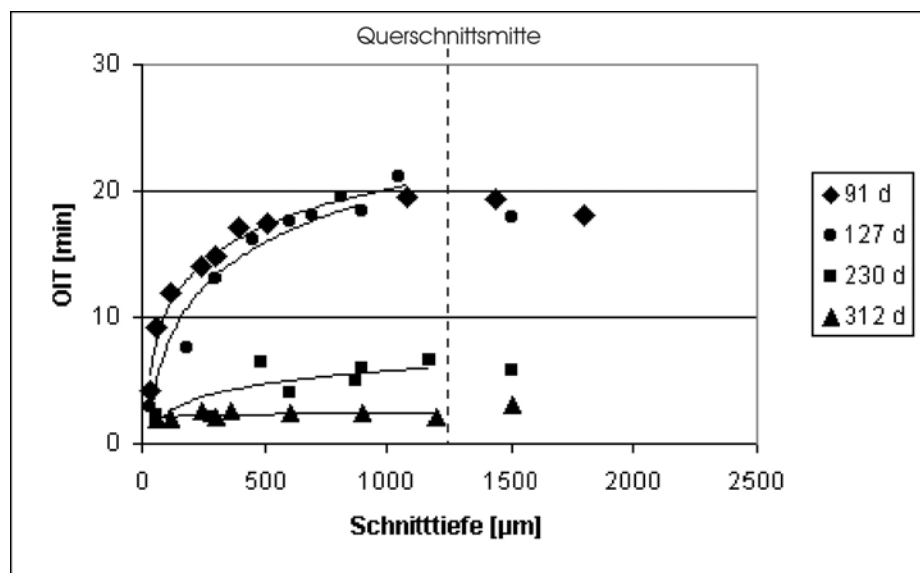


Bild 72: An nach 91, 127, 230 und 312 Tagen bei 60°C Medientemperatur im Zeitstand-Zugversuch belasteten Schweißnahtproben über den Kunststoffdichtungsbahnen-Querschnitt ermittelte OIT-Werte

Die ermittelten Zusammenhänge des Stabilisatorverbrauchs an im Zeitstand-Zugversuch unter Medieneinwirkung belasteten Schweißnahtprobekörpern zeigen einerseits die zeitliche und andererseits die geometrische, jeweils einer Exponentialfunktion folgenden Abnahme. Sie folgen offensichtlich der Arrhenius-Gesetzmäßigkeit.

Das Versagen der Schweißnähte im Zeitstand-Zugversuch kann bei kurzen Standzeiten nicht vom Stabilisatorverbrauch bestimmt worden sein, da nachgewiesenermaßen noch ausreichend Stabilisator im Querschnitt der Probekörper vorhanden war. Erst mit zunehmender Einlagerungszeit und dem damit einher-

gehenden Verbrauch des Stabilisators setzen Autooxidationsprozesse ein, die das polymere Gefüge zerstören und dann die Standzeit maßgeblich mitbestimmen.

Zielgerichtete Untersuchungen der Oxidationsstabilität [9, 105] im Bereich des Kerbgrundes des Schweißwulstes spielen demnach, wie auch [136] an in wässriger Netzmittellösung ermittelten Standzeiten von Schweißnähten bereits erkannt hat, eine untergeordnete Rolle. Bestimmender Faktor für das Versagen sind in erster Linie spannungs- bzw. dehnungs- und morphologieabhängige Einflussgrößen.

#### **4.5.2 Bestimmung der Kristallinität**

Die Diffusion von Medien erfolgt nach [109] bevorzugt in amorphe Bereiche teilkristalliner Kunststoffe. Dabei nimmt feinsphärolithisches Gefüge [109, 137] das Medium schneller auf als grobsphärolithisches und erreicht auch höhere Sättigungswerte. Grobsphärolithisches Gefüge weist zudem eine höhere Kristallinität auf.

Inwieweit aufgrund der erhöhten Medientemperatur von 60°C ein umlagerungsbedingter Anstieg der Kristallinität und damit eine Abnahme der Bruchspannung [138] während des Einlagerungszeitraums stattgefunden hat, wurde neben den querschnittserfassenden Messungen an mechanisch unbeanspruchten Schweißnahtprobenbereichen an über den Einlagerungszeitraum jeweils nach dem Rissereignis entnommenen Proben ermittelt.

Um den Medieneinfluss im Übergangsbereich von feinsphärolithischer Schmelze zu fein- bzw. grobsphärolithischem Grundmaterial im Einflussbereich des Kerbgrundes in Hinblick auf die Kristallinität beurteilen zu können, wurde die Kristallinität an über den Querschnitt einer Schweißnaht entnommenen Proben etwa 30 µm dicken Dünnschnitten mittels DSC bestimmt.

Das Temperaturprogramm war aus folgenden Segmenten zusammengesetzt:

- 1. Aufheizung: 25 bis 160°C mit 10 K/min, Spülgas N<sub>2</sub>, Spülgasrate 50 ml/min
- 1. Abkühlung: 160 bis 25°C mit 10 K/min, Spülgas N<sub>2</sub>, Spülgasrate 50 ml/min
- 2. Aufheizung: 25 bis 160°C mit 10 K/min, Spülgas N<sub>2</sub>, Spülgasrate 50 ml/min

In den Bildern 73 und 74 ist jeweils der Verlauf der schichtweise an den den Schweißnahtserien S2 und S7 entnommenen Proben ermittelten Kristallinität nach der ersten und nach der zweiten Aufheizung dargestellt. Während die erste Aufheizung die dem Grundmaterial eigene, thermische Historie des werkseitigen Extrusionsprozesses bzw. im Schmelzebereich den des Schweißprozesses widerspiegelt, gibt die zweite Aufheizung Aufschluss über die tatsächlich erzielbaren Materialkennwerte nach definierter Abkühlung.

Um eine visuelle Zuordnung der sphärolithischen Gefügeausbildungen zur ermittelten Kristallinität zu ermöglichen, wurde den Diagrammen jeweils ein Bildausschnitt einer aus den betreffenden Schweißnahtserien oberflächen-geätzten Probe zugeordnet.

Der bei  $-2500\text{ }\mu\text{m}$  beginnende Randbereich lässt in der ersten Aufheizung aufgrund der sehr schnellen Abkühlung eine in den Bildern helle, feinsphärolithische Randschicht mit einem vergleichsweise niedrigen Kristallisationsgrad unter 50 % erkennen, wobei die äußerste Randschicht von etwa  $20\text{ }\mu\text{m}$  nach [139] keine sphärolithische Überstruktur besitzt. Im weiteren Verlauf steigt der Kristallisationsgrad einhergehend mit dem Übergang zum grobsphärolithischem Gefüge bis zur Mitte des Grundmaterials bei ca.  $-1200\text{ }\mu\text{m}$  auf über 50% an. Anschließend fällt der Kristallisationsgrad wieder bis auf unter 50 % in der sich deutlich abhebenden Schmelzezone ab; das Gefüge wird feinsphärolithischer. Nach dem Durchgang durch die Schmelze erhöht sich der Kristallisationsgrad wiederum im grobsphärolithischen Teil der zweiten Dichtungsbahn, um dann zum Randbereich bei  $+2500\text{ }\mu\text{m}$  wieder in das feinsphärolithische Gefüge überzugehen.



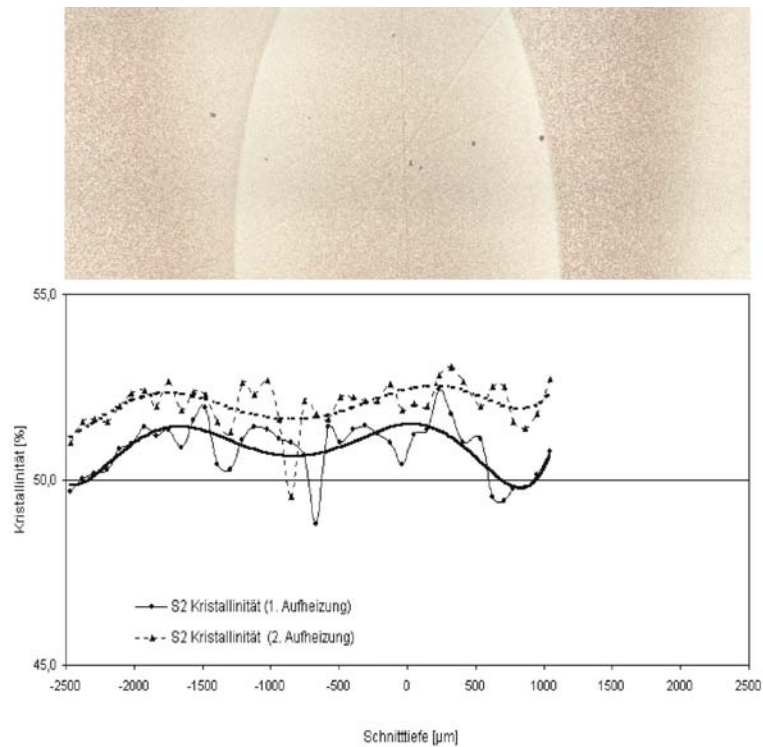


Bild 73: Kristallinität nach 1. und 2. Aufheizung im Querschnitt einer der Schweißnahtserie S2 entnommenen Probe mit bildhafter Zuordnung zum geätzten Querschnitt der Schweißnaht.

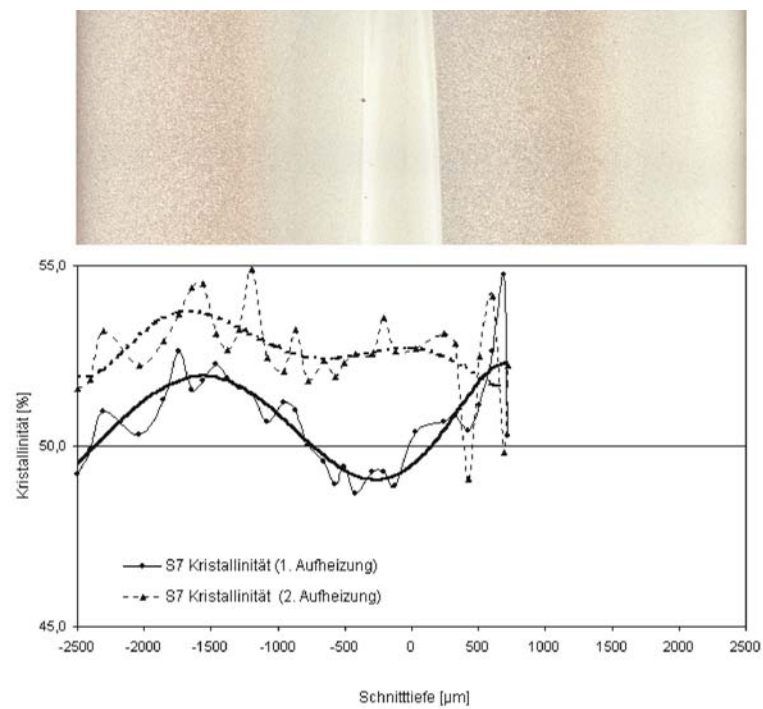


Bild 74: Kristallinität nach 1. und 2. Aufheizung im Querschnitt einer der Schweißnahtserie S7 entnommenen Probe mit bildhafter Zuordnung zum geätzten Querschnitt der Schweißnaht.

Die mit der zweiten Aufheizung ermittelte Kristallinität dokumentiert den ein einheitlicheres Niveau anstrebenden und für den Werkstoff spezifischen Kristallisationsgrad. Da die Kurven der zweiten Aufheizung tendentiell immer noch den Kristallinität der ersten Aufheizung folgen, ist davon auszugehen, dass die Abkühlbedingungen in der DSC nicht ausreichend langsam vonstatten gegangen sind, um die werkseitig und schweißtechnisch eingebrachte thermische Historie gänzlich zu löschen.

Die an über den Zeitraum der Untersuchungen aus oberflächennahen, mechanisch unbelasteten Bereichen der Schweißnähte entnommenen Proben gemessene Kristallinität (Bild 75) weicht nur geringfügig vom vor den Zeitstand-Zugversuchen festgestellten Ausgangswert ab. Ein Anstieg der Kristallinität durch umlagerungsbedingte Nachkristallisation aufgrund der erhöhten Medientemperatur von 60°C konnte nicht beobachtet werden. Somit ist auszuschließen, dass thermisch initiierte strukturelle Gefügeänderungen zum Versagensmechanismus beigetragen haben.

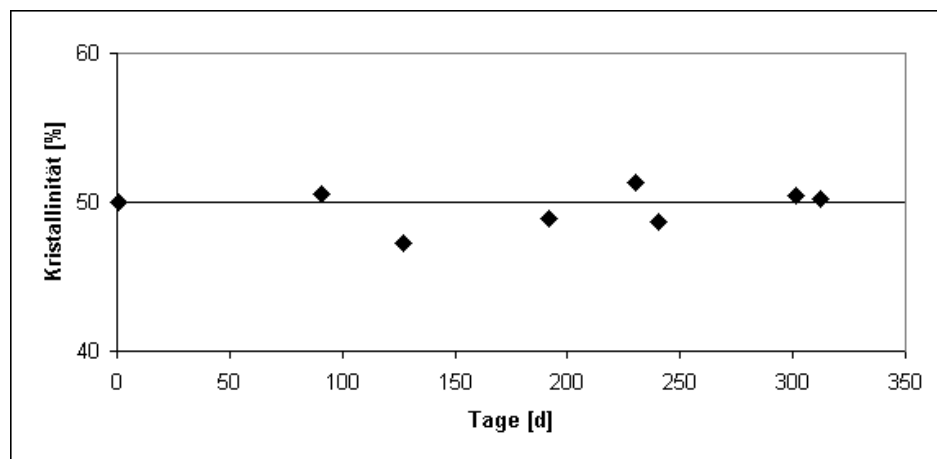


Bild 75: Kristallinität über den Verlauf der Einlagerungsdauer von 312 Tagen

#### 4.6 Infrarot-Mikroskopie

Da die schichtenweise DSC-Analyse der Schweißnaht zwecks Detektion der Oxidationsstabilität aufgrund des eingeschränkten Lokalisierungsvermögens keine und damit auch keine Differenzierung auf eventuell bereits aufgrund lokal fortgeschrittenen Stabilisatorverbrauchs eingesetzte Autooxidation erlaubt,

bietet sich die Untersuchung mittels orts aufgelöster Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) an. Sie liefert konkrete Hinweise auf infolge der Autooxidation entstehende Oxidationsprodukte des Polymeren wie Carbonyl- oder Hydroperoxidgruppen.

Die orts aufgelöste FT-IR-Spektroskopie erfolgt durch Kopplung eines optischen Mikroskops mit einem FT-IR-Spektrometer. Da die Glas- oder Quarzlinse konventioneller Lichtmikroskope Infrarotstrahlung absorbieren, werden im IR-Mikroskop für die Anpassung an den Wellenlängenbereich statt refraktiver Systeme reflektierende Objektive wie z.B. Cassegrain-Objektive verwendet [140]. Die mit einem IR-Mikroskop erzielbare Auflösung  $l$  errechnet sich für kreisförmige Blenden bei einem Brechungsindex von 1 nach dem Abbé-Kriterium mit  $l = 0,61 \lambda / (\sin \delta)$  für Wellenlängen  $\lambda$  von 14.500 bis 2.000 nm. Dies entspricht im Wellenzahlenbereich von 700 bis 5.000  $\text{cm}^{-1}$  bei größtmöglicher numerischer Apertur des Cassegrain-Objektivs einem theoretischen Wert von 9 bis 1  $\mu\text{m}$ , wobei die Auflösung durch die größte Wellenlänge bestimmt wird. Somit liegt die beste Auflösung für ein Spektrum im mittleren IR bei ca. 10  $\mu\text{m}$ . Beeinträchtigt wird dieser Wert einerseits durch die Leistungsfähigkeit der Strahlungsquelle und andererseits durch das Signal/Rausch-Verhältnis, das durch das thermische Rauschen des Quecksilbercadmium-tellurid-Halbleiterdetektors (MCT-Detektor) verursacht wird. Um der Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses bei relativ kleiner Blende entgegenzuwirken, werden von jedem Messpunkt eine größere Anzahl Interferogramme, so genannte scans, aufgenommen. Hintergrund ist, dass sich das Signal bei der Mittelung mehrerer Interferogramme addiert, während das Rauschen aufgrund seines statistischen Charakters proportional zur Quadratwurzel der Scan-Anzahl anwächst. Um also das Signal-Rausch-Verhältnis zu verdoppeln, muss das Vierfache an scans aufsummiert werden [141].

Polyethylen enthält in seiner aus Methylengruppen ( $-\text{CH}_2-$ ) gebildeten Grundstruktur aus der Herstellung entstandene Unregelmäßigkeiten in Form von Doppelbindungen der Art  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$  [86], die je nach Polymertyp zwischen 0,1 und 1,5 C=C-Bindungen auf je 1.000 Kohlenstoffatome betragen. Neben diesen Doppelbindungen enthält Polyethylen neben aldehydischen ketonischen Carbonylgruppen, die die infrarote Strahlung im

Bereich von  $5,8\ \mu\text{m}$  ( $1.720\ \text{cm}^{-1}$ ) absorbieren. Infolge von Alterungsprozessen durch foto- und thermooxidative Einflüsse steigt der Anteil insbesondere der ketonischen Carbonylgruppen, was sich an einer Vergrößerung der im IR-Spektrum dargestellten Bande bei  $1.720\ \text{cm}^{-1}$  widerspiegelt. Der hier nicht näher untersuchte Wellenzahlenbereich der eingangs genannten Hydroperoxidgruppen liegt bei  $3.550$  und  $3.410\ \text{cm}^{-1}$ .

Die Größe der entstehenden Carbonylbande ist ein Maß für die Oxidation des Polymeren und kann quantitativ durch Bestimmung der CO-Zahl nach DIN 53 383, Teil 2 [142] ermittelt werden; sie ist maßgebend für die Menge des von Polyethylen chemisch gebundenen Sauerstoffes. Zur ihrer Bestimmung setzt man die Extinktion der Absorptionsbande bei  $1.720\ \text{cm}^{-1}$  ins Verhältnis zur Extinktion der als innerer Standard im Polyethylen immer vorzufindenden Bande bei  $2.020\ \text{cm}^{-1}$  [99]. Bild 76 zeigt beispielhaft den Ausschnitt zweier Spektrenkurvenzüge für ein unbelastetes und ein oxidativ geschädigtes Material, welches durch die bei  $1.720\ \text{cm}^{-1}$  vergrößerte Carbonylbande auffällt. Darüber hinaus ist die bei  $2.020\ \text{cm}^{-1}$  liegende Referenzbande markiert.

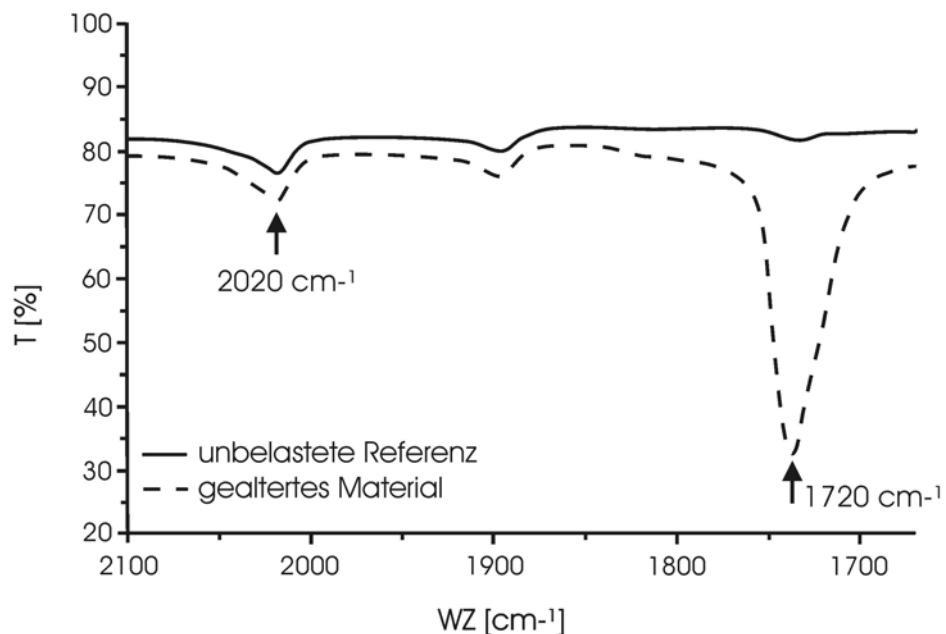


Bild 76: Ausschnitt zweier FT-IR-Spektren für ein unbelastetes Referenzmaterial und ein gealtertes Material; letzteres fällt durch vergrößerte Carbonylbande bei  $1.720\ \text{cm}^{-1}$  auf.

Mit Hilfe infrarotmikroskopischer Untersuchungen wurde hier der Frage nachgegangen, in wie weit rein qualitativ rissrelevante Bereiche oxidative Beeinträchtigungen im Schweißprozess und im Zeitstand-Zugversuch erfahren haben. Zu diesem Zweck wurden gemäß der in Bild 26 dargestellten Form senkrecht zur Fügehautebene aus der Mitte der Schweißnahtproben entnommenen, etwa 50 µm dicken Dünnschnitten infrarotmikroskopische Untersuchungen im interessierenden Wellenzahlenbereich durchgeführt. Der Messpunktabstand der in Transmission abgerasterten Fläche betrug 25 µm. Die Darstellung der hier aus jeweils 25 scans pro Messpunkt ermittelten Integrationswerte erfolgt in Form von Konturfarbendarstellungen, auch als Chemical Mapping bezeichnet. Die jeweiligen Integrationswerte wurden aus der Fläche, die sich durch den Spektrenkurvenzug zwischen den Wellenzahlen  $1.760\text{ cm}^{-1}$  und  $1.700\text{ cm}^{-1}$  und seiner Basislinie ergibt, ermittelt. Die Höhe der Integrationswerte wird durch eine rechts vom Mapping dargestellte Farbskala repräsentiert, die jeweils dem höchsten Messwert automatisch angepasst wird. Die Einheit dieser Skala ist  $\text{AU/cm}^{-1}$ , wobei AU für Absorption Unit steht. Die spektrale Auflösung war mit 8 WZ (Wellenzahlen) hinreichend groß gewählt worden, um den interessierenden Wellenzahlenbereich von 40 WZ detektieren zu können.

Während Referenzproben aus der Schweißnahtserie S2 keine Hinweise auf eine thermooxidative Schädigung aus dem Schweißnahtprozess lieferten und von daher hier auch nicht dargestellt werden, konnten an einer im SiWa 1 nach knapp 100 Tagen gerissenen Schweißnahtprobe gleicher Serie im Rissbereich Hinweise auf eine erhöhte Absorption im genannten Integrationsbereich festgestellt werden. Das entsprechende Mapping ist in Bild 77, links, wiedergegeben. Rechts daneben ist der zugehörige lichtmikroskopisch aufgenommene Rissbereich unmaßstäblich dargestellt. Die bezüglich der oxidativen Schädigung korrespondierenden Bereiche sind mit einem weißen Kreis umrandet.

Ebenso wurde an einer im SiWa 1 gerissenen Schweißnahtprobe der Serie S7 im Rissbereich erhöhte Absorption bei  $1.720\text{ cm}^{-1}$  festgestellt (Bild 78). Einem unbelasteten und einem oxidativ geschädigten Bereich repräsentierende Spektren sind in Bild 79 gegenübergestellt.

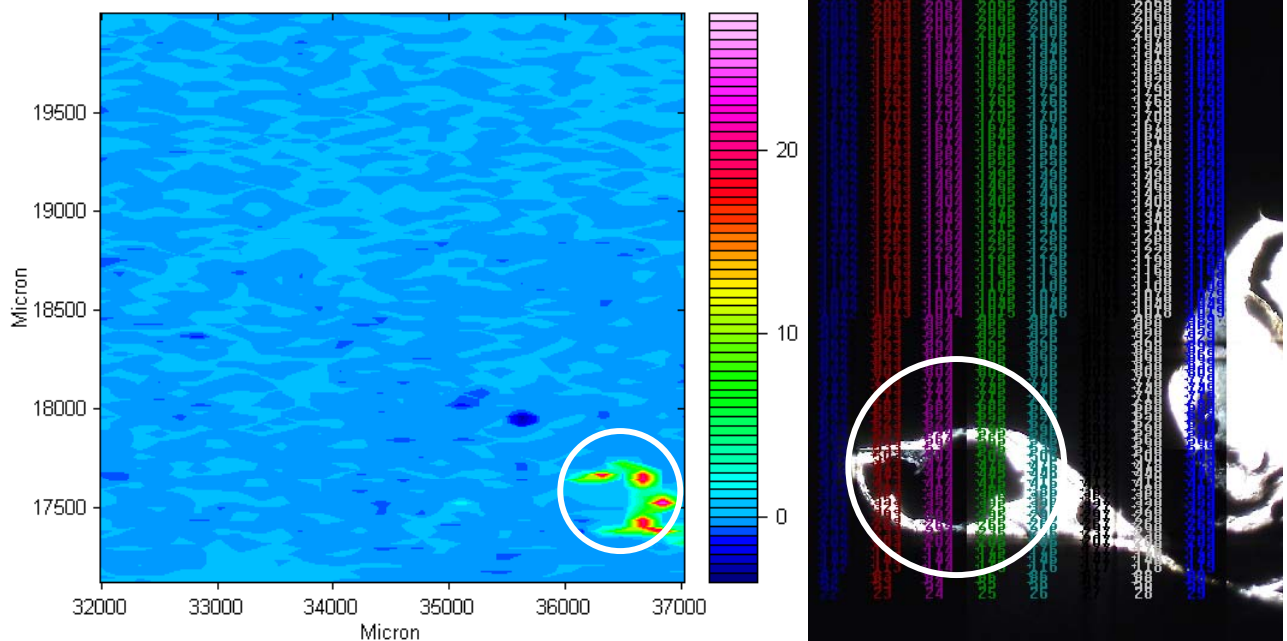


Bild 77: links: Carbonylbanden-Mapping eines IR-mikroskopisch aufgenommenen Anrissbereichs einer Schweißnahtprobe der Serie S2 (S2.05, Riss nach 784 Stunden)  
rechts: lichtmikroskopischer Bildausschnitt (nicht massstäblich) des oxidativ geschädigten Bruchbereichs; die zwischen den Darstellungen korrespondierenden Bereiche sind weiß umrandet.

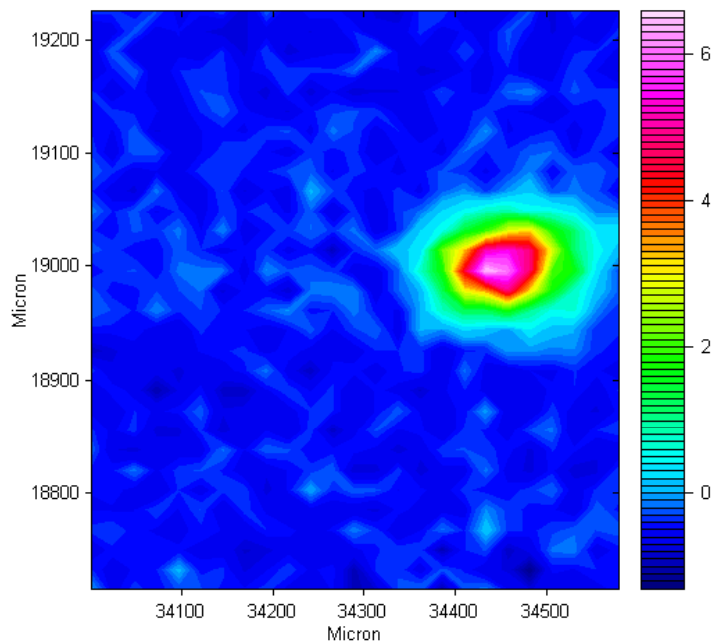


Bild 78: Carbonylbanden-Mapping eines IR-mikroskopisch aufgenommenen Bruchbereichs einer im Zeitstand-Zugversuch im SiWa 1 gerissenen Schweißnahtprobe der Serie S7 (S7.05, Riss nach 896 Stunden)

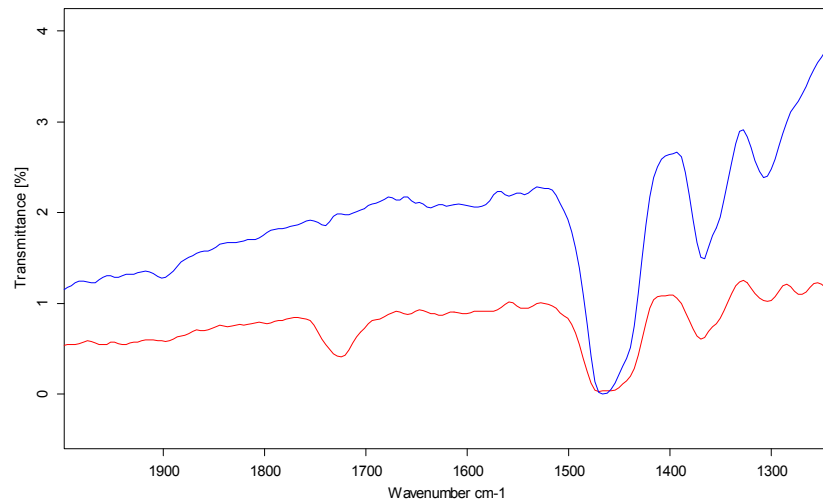


Bild 79: Dem in Bild 78 dargestellten Mapping aus jeweils aus einem unbelasteten und einem oxidativ geschädigten Bereich entnommene FTIR-Spektren. Der geschädigte Bereich (rotes Spektrum) zeigt eine vergrößerte Carbonylbande.

Die FT-IR-mikroskopischen Untersuchungen an zwei sich durch kurze Standzeiten auszeichnenden Schweißnahtproben liefern eindeutige Hinweise, dass thermooxidative Schädigung im Rissbereich eine Rolle spielt, obwohl dies in Anbetracht der bei kurzen Standzeiten noch vergleichsweise hohen thermoanalytisch nachgewiesenen OIT-Werte so nicht erwartet werden konnte. In den oberflächennahen Bereichen war jedoch bereits ein Abfall der OIT-Werte zu erkennen, was darauf hindeutet, dass der Stabilisator durch Migrations- und Oxidationsvorgänge abgebaut wurde und schließlich lokal Autooxidation einsetzen konnte. Bevorzugt wird der Stabilisator in den vom Medium am leichtesten zugänglichen Gefügebereichen, also einerseits den feinsphärolithischen und andererseits in den höher gedehnten Bereichen, extrahiert worden sein, also die Bereiche, die in Einklang mit den sich ausbildenden Rissbereichen standen.

Während Referenzproben der Schweißnahtserien S2 und S7 keine oxidative Schädigung zeigten, konnten an einer Probe der Serie S6 in der Fügezone verbliebene oxidativ geschädigte Bereiche festgestellt werden (Bild 80). Ursache ist eine thermische Überbelastung des Polymeren, was auf die hohe Schweißtemperatur von 450°C und die vergleichsweise langsame Schweißgeschwindigkeit von 0,5 m/min zurückgeführt werden kann.

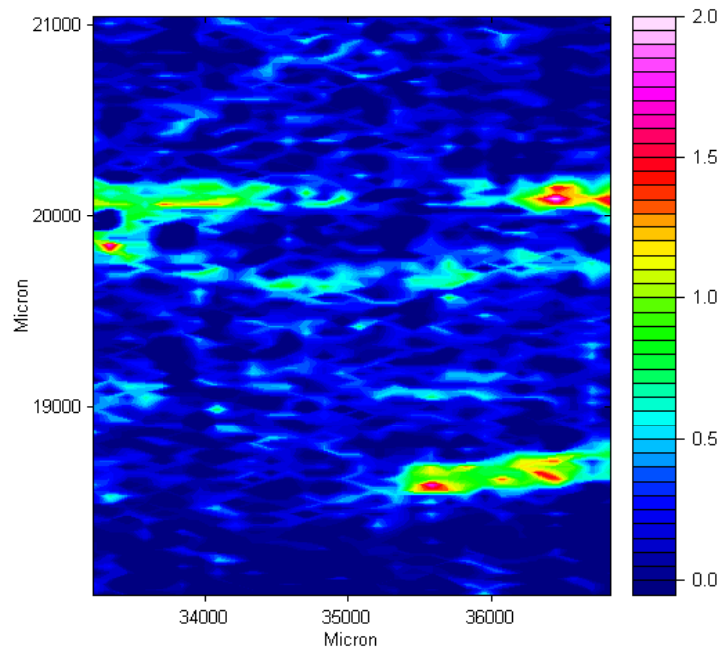


Bild 80: Carbonylbanden-Mapping eines FT-IR-mikroskopisch aufgenommenen Fügenahtbereichs aus der Serie S6

Vergleicht man die auf der Absorption Unit-Skala angegebenen Intensitäten der Serie S6 mit denen der aus dem Zeitstand-Zugversuch untersuchten Schweißnahtproben der Serien S2 und S7, werden für die Serie S6 jedoch vergleichsweise niedrige Werte offensichtlich. Eine thermooxidative Vorschädigung des Polymeren kann demnach bei ungünstiger Schweißparameterwahl bereits im Schweißprozess erfolgen und würde im Zeitstand-Zugversuch bei entsprechend ungünstiger spannungs- und morphologieabhängiger Situation erste Angriffspunkte für eine Schädigung liefern.



## **5 Diskussion der Ergebnisse**

Die Kunststoffdichtungsbahn an der Deponiebasis wird auf der dem Abfall zugewandten Seite langfristig mit Sickerwasser beaufschlagt, zumindest solange die Deponie noch nicht mit einer Oberflächenabdichtung verschlossen ist, die das weitere Eindringen von Niederschlagswasser verhindert. Inhaltsstoffe des schadstoffbelasteten Sickerwassers können je nach Substanz und Konzentrationsgefälle in die Dichtungsbahn und ihre Schweißnähte eindringen, was deren Funktion langfristig nachhaltig verändern kann.

Um die Auswirkungen dieser Prozesse auf die Lebensdauer (Standzeit, Spannungsrissbeständigkeit) einer Kunststoffdichtungsbahn und ihrer Schweißnähte beurteilen zu können, bieten sich Zeitstand-Zugversuche an. Sie werden üblicherweise in Form von Zugscherversuchen in einer der Richtlinie DVS 2226-4 konformen Zeitstand-Zugprüfanlage im Wasserbad vorgenommen. Diese Richtlinie sieht vor, die Versuche zwecks Verkürzung der Versuchszeiten bei erhöhten Temperaturen und in geeigneten Medien durchzuführen, die weder quellend wirken noch den Werkstoff chemisch verändern sollen. Als geeignetes Prüfmedium wird eine 2 %-ige wässrige Arkopal-Netzmittellösung empfohlen. Auf diese Vorgehensweise griffen auch die Autoren der bisher zu diesem Thema veröffentlichten Publikationen [7, 8, 9] ganz überwiegend zurück.

Um die aus der nicht sickerwasserkonformen Zusammensetzung dieser wässrigen Netzmittellösung resultierenden Unsicherheiten im Hinblick auf die real zu erwartenden Schädigungen der Dichtungsbahn zu verringern und gleichzeitig die komplexen Wechselwirkungen an der Deponiebasis besser zu verstehen, die für eine Beurteilung der tatsächlichen Lebensdauer der Kunststoffdichtungsbahn unerlässlich sind, wurden in der vorliegenden Arbeit abweichend von der vorgenannten richtliniengemäßen Vorgehensweise in Sickerwässern vorkommende Hauptinhaltsstoffe für die Zusammensetzung der hier im Zeitstand-Zugversuch verwendeten Prüfflüssigkeiten berücksichtigt. Die im Vergleich zu den in Sickerwässern erhöhte Konzentration der Inhaltstoffe sowie die höhere Medientemperatur wurden ebenso im Sinne einer

beschleunigten Prüfung gewählt wie die allseitige Beaufschlagung der Proben mit der Prüfflüssigkeit, die zu einer beschleunigten Penetration des Probenmaterials führt. Hierauf war bereits näher eingegangen worden.

Generell zeigte sich, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendeten, an realen Sickerwässern orientierten Prüfflüssigkeiten gegenüber der richtliniengemäßen wässrigen 2%-igen Arkopal-Netzmittellösung zu erheblich längeren Standzeiten führen. Ursächlich hierfür ist die intensivere, aus der gegenüber den verwendeten Prüfflüssigkeiten deutlich niedrigeren Oberflächenspannung (siehe Tabelle 1) ablesbare spannungsrisssauslösende Wirkung des oberflächenaktiven Netzmittels Arkopal, die das Sprödbbruchgeschehen zu wesentlich früheren Zeitpunkten initiiert.

Wie die fraktografischen Untersuchungen belegen, wird auch bei den verwendeten Prüfflüssigkeiten das Bruchgeschehen durch Spannungsrisssbildung beeinflusst. Dies ist nicht verwunderlich, da einige der Inhaltsstoffe der Prüfflüssigkeiten als spannungsrisssauslösend gelten: So besitzen beispielsweise die verwendete organische Propionsäure und Essigsäure eine unterhalb von 2%-iger Arkopal-Netzmittellösung liegende Oberflächenspannung (siehe Tabelle 1) und sind aufgrund dessen bereits physikalisch begünstigt, Spannungsrisse auszulösen. Nach Doležel [86] fördert die Essigsäure nicht nur die Spannungsrisssbildung, sondern führt mit steigender Temperatur zusätzlich zu Quellungseffekten des Polyethylens. Die Quellung ist auf eine erleichterte Löslichkeit im Polymeren zurückzuführen, was der Löslichkeitsparameter (siehe Tabelle 2) verdeutlicht.

Dieser Grundzusammensetzung aus organischen Säuren (SiWa 3) wurden zum einen Phthalat (SiWa 1) und zum anderen Phthalat und Salpetersäure (SiWa 2) zugegeben. Wie aus dem Vergleich der verschiedenen Prüfflüssigkeiten ersichtlich ist, führen sowohl Gehalte an Salpetersäure als auch an Dibutylphthalat in ansonsten gleichartig zusammengesetzter Prüfflüssigkeit stets zu – zum Teil erheblich - verkürzten Standzeiten. Im Falle der Salpetersäure ist dies auf den verstärkten oxidativen Angriff zurückzuführen, wofür die mittels rasterelektronenmikroskopischer Betrachtung erkennbaren, teilweise ausgeprägten Versprödungen ein Indiz sind.

Die die Standzeit um mehr als die Hälfte verkürzende Wirkung des Phthalats dürfte u. a. mit dem in geringen Gehalten bis zu etwa 10 M.-% im monomer weichgemachten PVC bekannten antiweichmachenden Effekt zusammenhängen, der den Polymerwerkstoff stark verspröden lässt [143]. Darüber hinaus gilt es zu beachten, dass Dibutylphthalat ein oberflächenaktives Medium ist, welches zudem eine hohe Löslichkeit in Polyethylen aufweist. Durch die damit verbundene physikalisch bedingte Aufweitung des Gefüges ist es ein Wegbereiter für andere, chemisch aktive, das Polymer z. B. oxidativ angreifende Medien. Erkennbar wird das an den stets kürzeren Standzeiten der Überlappschweißnähte in den dibutylphthalathaltigen Medien, wobei die zusätzliche Existenz der als stark oxidierend wirkenden Salpetersäure neben den organischen Säuren nur geringfügig zeitstandverkürzend wirkte. Dass diese Versagensmechanismen darüber hinaus spannungsabhängig sind, belegen die im Vergleich zu den bei 5,5 N/mm<sup>2</sup> beanspruchten Proben bei einer Prüfspannung von 4,0 N/mm<sup>2</sup> erzielten mehr als doppelt so langen Standzeiten. Nach Menges [43] wird der Zutritt anstehender flüssiger Medien durch eine erhöhte Dehnung und eine damit verbundene erhöhte Fehlstellenzahl in der Oberfläche bestimmt.

Die Wirkungsweise von in wässriger Lösung angebotenen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus apparativen und zeitlichen Gründen nicht studiert werden. Vorversuche in reinem Xylol hingegen ließen eine so große, durch Quellungseffekte verursachte Anfangsdehnung der Schweißnahtprobekörper erkennen, dass sie an die Grenzen des mit der Zeitstand-Zugprüfeinrichtung realisierbaren Verformungsweges stieß. Offenkundig hemmte die Quellung des Polyethylens die Spannungsrissbildung. Über eine höhere Verformbarkeit von Schweißnähten als Folge der Einwirkung von einem unverdünntem Kohlenwasserstoff in Form des p-Xylols in PE-HD berichteten auch Henkhaus et al. [8] und Dötschel [9].

Eine Abschätzung darüber, ob die mit einem Stabilisatorverlust einhergehende thermooxidative Alterung die Versprödung des Kunststoffs und sein frühzeitiges Versagen bei den im Zeitstand-Zugversuch bei 60°C durchgeführten Untersuchungen begünstigt, lässt sich anhand der Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen der Oxidationsinduktionszeit (OIT) vornehmen. So

zeigten schon nach rund 100 Stunden frühzeitig versagende Proben oberflächennah bereits eine drastische Reduzierung der OIT-Werte, während sie in ihrer Querschnittsmitte noch annähernd die Werte des unbeeinflussten Materials aufwiesen. Der über den Querschnitt indirekt über die OIT ermittelte Stabilisatorgehalt folgt einem exponentiellen Verlauf. Schon bei dreifach älteren Probekörpern hingegen erreichen die OIT-Werte in Querschnittsmitte nur noch geringfügig höhere als die in oberflächennahen Bereichen gemessenen Werte. Demzufolge ist hier kaum mehr Stabilisator vorhanden. Sobald kein Stabilisator mehr zur Verfügung steht, ist mit thermisch initiiertem Oxidation zu rechnen, wobei bei Polyethylen nicht nur die Spaltung von Molekülketten, sondern auch Vernetzungsprozesse zu erwarten sind.

Aus der Tatsache, dass gerade diejenigen Proben, die die längsten Standzeiten aufwiesen und während des Versuchszeitraums gar nicht versagten, dieses günstige Verhalten trotz nachgewiesenen vollständigen Stabilisatorverlustes zeigten, kann geschlossen werden, dass der Stabilisatorverlust unter dem konkreten kombiniert mechanisch-chemisch-thermischen Beanspruchungsszenario bestenfalls einen untergeordneten Einfluss auf das standzeitrelevante Alterungsverhalten hat. Demzufolge relativiert sich auch die in der Literatur diskutierte Frage, ob einerseits durch die erhöhte Temperatur und andererseits durch die Dehnung des Kunststoffs Migrations- und Extraktionsvorgänge der Antioxidantien begünstigt werden [144], zumal ihre Löslichkeit aufgrund ihres polaren Charakters im unpolaren Polyolefin gering ist [79].

Untersuchungen an Kunststoffdichtungsbahnen bei Warmlagerung an Luft und im 80°C heißen Wasserbad [144] bestätigen den anfänglich drastischen Verlust der Oxidationsstabilität bevorzugt in Wasser, aber dennoch eine nach vier Jahren noch immer ausreichende Stabilität und praktisch keine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Bruchdehnung. Dies untermauert die Erkenntnis, dass der mittels eigener Untersuchungen an den Kunststoffdichtungsbahnen festgestellte Stabilisatorverlust eine untergeordnete Rolle für das in den Prüfflüssigkeiten erzeugte Bruchversagen gespielt hat, zumal die frühzeitig gerissenen Schweißnahtproben im Querschnittsinneren nachweislich noch mit vergleichsweise hohen Anteilen an Antioxidantien ausgerüstet waren.

Ergänzende, mittels FT-IR-Mikroskopie an senkrecht zu den Bruchflächen entnommenen Dünnschnitten in der Bruchflächenumgebung vorgenommene Untersuchungen hingegen zeigen, dass es hier im Gegensatz zur Umgebung lokal begrenzt bereits zu vergrößerten Carbonylbanden und damit zu thermooxidativ bedingten Abbauprozessen des Polymers gekommen ist, die sich im Allgemeinen in Form von Kettenspaltungen, aber auch Vernetzungen vollziehen.

Dass neben den kombiniert mechanisch-chemisch-thermischen Beanspruchungsparametern die Schweißnahtgeometrie einen maßgeblichen Einfluss auf die erzielbaren Standzeiten hat, belegen die für die Schweißnahtserie S7 bei der höheren Prüfspannung von  $5,5 \text{ N/mm}^2$  stets erzielten längeren Standzeiten im Vergleich zur Serie S2. Die höhere Standfestigkeit von S7 führte bei einer Prüfspannung von  $4,0 \text{ N/mm}^2$  dazu, dass im Gegensatz zur Serie S2 nach 5.000 Stunden noch kein Versagen festzustellen war.

Analog zu den Erkenntnissen von Viertel [145] trat das Versagen bei der hinsichtlich des Schweißwulstes und des Kerbgrunds asymmetrisch ausgebildeten Schweißnahtserie S7 überwiegend an derjenigen Teilschweißnaht auf, bei der der Kerbgrund tiefer in die Fügezone hineinragte. Diese Ergebnisse bestätigen zwar die Erkenntnisse von Gehde [105], dass bei asymmetrischer Wulstausbildung an beiden Wulstkerben eine Spannungskonzentration auftritt, wobei die nahtinnenliegende Kerbe den höheren Wert aufweist und so den Bruchort im Zeitstandzugversuch vorprogrammiert, sie liefert aber keine Erklärung, warum die Schweißnähte der Serie S7 zu einem späteren Zeitpunkt als die symmetrisch ausgebildete Serie S2 versagten.

Insofern rückt die geometrische und strukturelle Ausbildung der Schmelze der Schweißnaht in den Vordergrund der Diskussion. Obgleich bei Schweißnähten mit einem hohen Fügeweg davon auszugehen ist, dass sie eine höhere Standzeit erwarten lassen, war die mit einem hohen Fügeweg ausgestattete Serie S2 der mit einem niedrigen Fügeweg behafteten Serie S7 stets unterlegen.

Bei Betrachtung der Schmelzeausbildung der Schweißnahtgeometrien der Serien S2 und S7 (siehe Bilder 22 und 23) ist zu erkennen, dass die aufgeschmolzene Zone über die Querausdehnung der Schmelze bei Serie S2 im Vergleich zur Gesamtausgangsdicke im Mittel bei einem Viertel liegt, während sie für S7 nur etwa ein Zwölftel beträgt und der Fügeweg  $s_f$  von S2 deutlich über dem von S7 liegt. Bei letzterer Schweißnaht war das Angebot an Schmelze zwar deutlich geringer, führte aber offenkundig aufgrund der doppelt so hohen Andruckkraft zu einer verstärkten Interaktion der Molekülketten (Verschlaufung, Diffusion) bei gleichzeitiger festigkeitssteigernder Orientierung der Schmelze.

Ob eine Korrelation zwischen den in Zeitstand-Schälversuchen erzielten Standzeiten und dem von Lüders [106] definierten Kriterium des Fügewegverhältnisses  $s_f/L_o$  auf in Zeitstand-Zugscherversuchen ermittelte Standzeiten übertragbar ist, kann aufgrund fehlender maschinenspezifischer Daten nicht beurteilt werden. Jedoch zeigen die Erkenntnisse von Lüders, dass ein höherer Fügeweg in der Regel im Schälversuch auch zu längeren Standzeiten führt, was nicht mit den hier im Scherversuch gewonnenen Ergebnissen dieser Arbeit im Einklang steht. Hier ist anzunehmen, dass der Schälversuch die durch die Scherströmung erzeugte molekulare Orientierung wie die eines filmartig spritzgegossenen Kunststoffgelenks beansprucht.

Somit stellt sich hier die Frage, ob der Zeitstand-Schälversuch überhaupt geeignet ist, Standzeiten und damit Lebensdauervorhersagen für an der Deponiebasis zugscherbeanspruchte Schweißnähte abzuleiten, weil er aufgrund der Schälbeanspruchung nicht das tatsächliche Spannungs-Dehnungs-szenario am Kerbgrund des Schweißwulstes widerspiegelt.

Diskutiert man abschließend die Ergebnisse unter dem Aspekt der Lebensdauerabschätzung im doppeltlogarithmischen Zeitstand-Diagramm (siehe Anhang, Bild A1) an der sich im Zeitstandverhalten insgesamt als günstiger erweisenden Probenreihe S7, führten die organische Säure und Phthalat enthaltenden Prüfflüssigkeiten in Bezug auf die 2%-ige Arkopal-Netzmittel-lösung zu einer Standzeitverlängerung um das 5-fache, das zusätzlich Salpetersäure enthaltende Medium zu einer Verlängerung um den Faktor 3,5.

Die realen Sickerwässern am ähnlichsten zusammengesetzte Prüfflüssigkeit, bestehend aus organischen Säuren und Phthalat führte gegenüber der Netzmittellösung zu einer Standzeitverlängerung um den Faktor 11.

Verlängert man für S7 des Weiteren den in Netzmittellösung für Sprödbbruch charakteristischen Ast auf 50 Jahre, lässt sich eine zulässige Spannung von knapp  $0,8 \text{ N/mm}^2$  ablesen. Erzeugt man parallel zu dem in Netzmittel ermittelten Ast eine im Bereich der für S7 unter der Einwirkung von organischen Säuren und Phthalat (SiWa 1) zu erwartenden Standzeiten, wäre bei gleichen Randbedingungen für S7 mit einer Lebensdauer von rund 275 Jahren zu rechnen und damit eine Lebensdauerverlängerung gegenüber der in 2%-iger Arkopal-Netzmittellösung gelagerten Vergleichsserie um mehr als das 5-fache. Diese Betrachtung zeigt, dass eine mit Netzmittellösung vorgenommene Worst-Case-Betrachtung für eine realitätsnahe Lebensdauerabschätzung nicht ausreichend genau ist. An der Deponiebasis nicht zu erwartende thermooxidative Abbauprozesse werden hierbei vernachlässigt.

Unter dem Strich hat sich gezeigt, dass eine Beurteilung des Langzeitverhaltens von geschweißten Kunststoffdichtungsbahnen aus PE-HD für Deponiebasisabdichtungen mittels lediglich in einer 2 %-igen wässrigen Arkopal-Netzmittellösung durchgeführter Zeitstand-Zugversuche die je nach Zusammensetzung der realen Sickerwässer zu erwartenden Lebensdauern nicht zutreffend zu charakterisieren vermag. Sie sind eher im Sinne einer Worst-Case-Betrachtung dahingehend einsetzbar, eine untere Grenze der zu erwartenden Standzeiten ausfindig zu machen und damit den aus den in der Praxis anzutreffenden, in der Regel nicht im Voraus feststehenden Unterschieden hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung der Sickerwässer resultierenden Unsicherheiten gerecht zu werden.

## 6 Zusammenfassung

Kunststoffdichtungsbahnen aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) werden in der Bundesrepublik Deutschland auf Grundlage der TA Siedlungsabfall in Kombination mit einer mineralischen Abdichtung für die Basisabdichtung und modifiziert auch für die Oberflächenabdichtung von Siedlungsabfalldeponien eingebaut.

Die Beanspruchungen insbesondere an der Deponiebasis sind komplex. Sie ist langfristig mechanischen, thermischen und chemischen Einwirkungen ausgesetzt. Um Aussagen über die Dauerhaftigkeit des Abdichtungssystems zu gewinnen, werden die Verhältnisse an der Deponiebasis im Labormaßstab simuliert. Aufgrund ihrer Komplexität und damit einhergehender Wechselwirkungen werden Einschränkungen hinsichtlich der Einflussparameter vorgenommen. Von daher kann ein Laborversuch die Verhältnisse an der Deponiebasis nur eingeschränkt widerspiegeln. Schon aus zeitraffenden Gründen werden Versuche unter verschärften Randbedingungen durchgeführt, um daraus einerseits phänomenologische Erkenntnisse zum Versagensverhalten abzuleiten und andererseits auf das langzeitige Verhalten zu extrapolieren.

Schwachpunkt der Abdichtung sind die für die Erstellung eines großflächigen Abdichtungssystems notwendigen Verschweißungen der Kunststoffdichtungsbahnen insbesondere im Hinblick auf langfristigen und aggressiven Medien einfluss bei gleichzeitigem Auftreten von Zugspannungen, verursacht etwa durch auflast- und austrocknungsbedingte Setzungen des tonmineralischen Deponieuntergrundes.

Die Arbeit liefert einen Beitrag zum Zeitstandverhalten und zu den von der Morphologie beeinflussten Versagensmechanismen heizkeilgeschweißter Überlappschweißnähte unter der Einwirkung komplex zusammengesetzter Prüfflüssigkeiten. Diese beinhalten abweichend von bisher in Untersuchungen verwendeten Medien sickertypische, im Zuge biologischer Abbauprozesse entstehende organische Säuren sowie in einer weiteren Modifikation



zu Vergleichszwecken zusätzlich die stark oxidierend wirkende anorganische Salpetersäure. Darüber hinaus wurde der Einfluss des in Sickerwässern häufig nachgewiesenen Phthalats untersucht, das für seine weichmachende, in geringen Mengen aber auch versprödet wirkende Eigenschaft bekannt ist. Während die Salpetersäure im Vergleich zu den organischen Säuren enthaltenden Prüflüssigkeiten lediglich zu marginaler Standzeitverkürzung führte, brachte die Anwesenheit des Phthalats signifikant kürzere Zeiten mit sich. In einer weiteren Parameterkombination wäre der zusätzliche Einfluss von lösemittelhaltigen Prüflüssigkeiten zu prüfen.

Dass die Schweißnahtgeometrie maßgeblichen Einfluss auf die Standzeit ausübt, machten die an Schweißnähten mit zwei unterschiedlichen Schweißnahtgeometrien durchgeführten Zeitstand-Zugversuche deutlich. Die Schweißnähte mit dem niedrigen Fügeweg waren den Schweißnähten mit dem hohen Fügeweg überlegen. Die hinsichtlich des Kerbgrunds symmetrische bzw. asymmetrische Ausbildung des Schweißwulstes spielte dabei lediglich für den Versagensort eine Rolle, hatte aber keinen Einfluss auf die Standzeit.

Zur Aufklärung der Versagensursachen und Verfolgung der über die Versuchszeit beobachteten morphologischen Veränderungen der medienbeaufschlagten Schweißnähte wurden licht-, rasterelektronen- und infrarotmikroskopische sowie thermoanalytische Untersuchungsmethoden eingesetzt.

Für den Versagensort an der aus zwei Teilnähten bestehenden Überlappschweißnaht mitbestimmend ist neben der Spannungsverteilung in der Fügezone auch die lokale Gefügebildung. Die untersuchten Dichtungsbahnen wiesen eine über den Querschnitt werkseitig abkühlungsbedingte, inhomogene Kristallinitäts- und Sphärolithverteilung auf. Sieht man von den unmittelbaren Oberflächenbereichen ab, nehmen Kristallinität und Sphärolithgröße über den Querschnitt kontinuierlich zu. Der Aufschmelzbereich ist durch eine feinsphärolithische Struktur gekennzeichnet. Grobsphärolithisches Gefüge weist im Vergleich zu feinsphärolithischem eine mit einer Erhöhung der Zugfestigkeit einhergehende höhere Kristallinität auf. Das feinsphärolithische Gefüge neigt zudem aufgrund höherer amorpher Anteile zu verstärkter Medienaufnahme.

Das Versagen ging grundsätzlich mit einer lokalen Erweichung am Übergang von der Fügenaht zum Grundmaterial einher.

Nachgewiesen wurde ferner, dass der über die jeweilige Probenversuchsdauer durch thermoanalytische Messungen der Oxidationsinduktionszeit an schichtenweise mikrotomierten Schweißnahtproben detektierte stetige Stabilisatorverlust im Vergleich zum Parameter Schweißnahtgeometrie einen untergeordneten Einfluss auf die Zeitstandfestigkeit hat. Mittels infrarotmikroskopischer Methoden ließen sich jedoch bereits lokale Abbauprozesse des Polymers durch das Auftreten vergrößerter Carbonylbanden nachweisen. Aufbauend hierauf wäre in einem weiteren Schritt der Frage nachzugehen, welchen Stellenwert eine lokale Degradation des Kunststoffes auf das langzeitige Versagen hat.

Im Hinblick auf die nach den einschlägigen Regelwerken vorgesehenen Schweißnaht-Zeitstandprüfungen in 2%-iger Arkopal-Netzmittellösung zeigte sich, dass die Extrapolation der ermittelten Zeitstandkurven unter der Einwirkung von Prüfflüssigkeiten mit in realen Sickerwässern enthaltenen Inhaltsstoffen wie organische Säuren und Phthalat mehr als die 5-fache Standzeit erwarten lässt. Die in der Netzmittellösung durchgeführten Zeitstandversuche sind daher für eine realistische Lebensdauerabschätzung der an der Deponiebasis gelegenen Überlappschweißnähte wenig aussagekräftig, da sie lediglich ein Worst-Case-Szenario widerspiegeln.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall, Teil 1), Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch-physikalischen und biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen, 12.03.1991, Gemeinsames Ministerialblatt (GMBI), S. 139.
- [2] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall), Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen, vom 14.05.1993, Bundesanzeiger (BAnz.) Nr. 99a.
- [3] Müller, W.: Handbuch der PE-HD-Dichtungsbahnen in der Geotechnik, Birkhäuser Verlag, 2001.
- [4] Rowe, R.K.; Sangam, H.P.: Durability of HDPE geomembranes, Geotextiles and Geomembranes 20 (2002) 77 – 95, Elsevier Science Ltd..
- [5] Reddy, D.V.; Butul, B.: A Comprehensive Literature Review of Liner Failures and Longevity, Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida, 1999.
- [6] Holzlohner, U.: Feuchtehaushalt, Austrocknungsgefährdung von Erdstoff-Abdichtungsschichten, Forschungsbericht 201, Deponieabdichtungssysteme; Statusbericht, Wirtschaftsverlag NW, Berlin 1994.
- [7] Bielefeldt, K.: Beitrag zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von Schweißverbindungen an PE-HD-Dichtungsbahnen, 6. Fachtagung „Die sichere Deponie“, Würzburg 15.16.02.1990.
- [8] Heitz, E.; Henkhaus, R.: Langzeitverhalten von Schweißverbindungen an Deponiedichtungsbahnen aus Polyethylen, Forschungsvorhaben AiF-Nr. 7577, Dechema, 26.02.1992.
- [9] Dötschel, U.: Langzeitverhalten von Deponiedichtungsbahnen und deren Schweißverbindungen aus Polyethylen unter Komplexbeanspruchung, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Technische Hochschule Darmstadt, 1993.
- [10] Stief, K.: Das Multibarrierensystem als Grundlage und Planung, Bau, Betrieb und Nachsorge von Deponien, Müll und Abfall, 18 (1986), H. 1, S. 15.
- [11] Holzlohner, U.; August, H.; Meggyes, T.; Brune, M.: Deponieabdichtungssysteme; Statusbericht, I: Stofftransport, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Forschungsbericht 201, 1994.

- [12] August, H.; Tatzky, R.; Pastuska, G.; Win, T.: Untersuchungen zum Permeationsverhalten von handelsüblichen Kunststoffdichtungsbahnen als Deponieabdichtungen gegenüber Sickerwasser, organischen Lösungsmitteln und deren wässrigen Lösungen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 10302208, 1984.
- [13] August, H.; Tatzky-Gerth, R.; Preuschmann, R.; Jakob, I.: Permeationsverhalten von Kombinationsdichtungen bei Deponien und Altlasten gegenüber wassergefährdenden Stoffen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 10203412, 1992.
- [14] Devare, M.; Bahadir, M.: Biological Monitoring of Landfill Leachate Using Plants and Luminescent Bacteria, Chemosphere, Vol. 28, No2, pp. 261 – 271, 1994.
- [15] ATV-Arbeitsgruppe 7.2.26: Die Zusammensetzung von Deponiesickerwässern, Arbeitsbericht der Arbeitsgruppe 7.2.62 "Sickerwässer aus Industrie- und Sonderabfalldeponien" des ATV-Fachausschusses 7.2 (Industrieabwässer mit organischen Inhaltsstoffen), Müll und Abfall 2/88, S. 67 – 71.
- [16] von Beckerath, K.: Sickerwasser aus Hausmüll- und Sonderabfall-Deponien, Versuch einer vergleichenden Betrachtung und Möglichkeiten der Behandlung, Müll und Abfall 12/ 85, S. 424 – 434.
- [17] Mitteilungen der Ländergemeinschaft Abfall (LAGA) 10: Sickerwasser aus Hausmüll- und Schlackendeponien, Erich Schmidt Verlag, 1985.
- [18] Stief, K.: Gedanken zur Nutzung stillgelegter Deponien, Fachtagung „Einfluss von Deponien auf das Grundwasser – Gefährdung, Prognosen, Maßnahmen – „ Beiträge zur Abfallwirtschaft / Altlasten Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten, Technische Universität Dresden, Band 17, 1. Auflage, Band 17.
- [19] Verordnungen über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV) und zur Änderung der Abfallablagerungsverordnung vom 24. Juli 2002, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2002 Teil I Nr. 52, ausgegeben zu Bonn am 29. Juli 2002.
- [20] Richtlinie für die Zulassung von Kunststoffdichtungsbahnen für die Abdichtung von Deponien und Altlasten, 2. überarbeitete Auflage, September 1999, herausgegeben vom Labor IV.32, Deponietechnik der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin.
- [21] DVS 2225 Teil 4, Schweißen von Dichtungsbahnen aus Polyethylen (PE) für die Abdichtung von Deponien und Altlasten, Februar 1998.
- [22] Franck, A.: Kunststoff-Kompendium, 4. Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg, 1996.

- [23] Dietl, J. J.: Kristallisation und Morphologie von Polyäthylen, Kunststoffe Bd. 59 (1969), Heft 8, S. 515 – 519.
- [24] Bargel, H.-J.; Schulze, G.: Werkstoffkunde, VDI-Verlag GmbH, Dritte Auflage, Düsseldorf 1983.
- [25] Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 4. Auflage 1992, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [26] Suits, L.D. ; Hsuan, Y.G.: Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer, Geotextiles and Geomembranes 21 (2003) 111 – 122, Elsevier Science Ltd..
- [27] Hoffmann, M.; Krömer, H.; Kuhn, R.: Polymeranalytik I, Thieme Verlag Stuttgart, 1977, S. 106 ff.
- [28] Jestädt, M.; Henkhaus, R.; Hessel, J.; Bühler, H.-E.: Vergleichende Bewertung verschiedener Präparationsverfahren zur Sichtbarmachung der Morphologie teilkristalliner Polymerwerkstoffe, Praktische Metallographie 16 (1979), S. 268 – 283.
- [29] Ehrenstein, G.W.: Polymeric Materials, Structure – Properties – Applications, Hanser-Gardner Publications Inc., Cincinnati, Ohio, 2001.
- [30] Kämpf, G.: Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1996.
- [31] Bargel, H.-J.; Schulze, G.: Werkstoffkunde, 3. Auflage, Düsseldorf (VDI) 1983.
- [32] Schmiedel, H.; Rademacher, B.: Zur Herstellung und messtechnischen Charakterisierung definierter Prüfkörper aus teilkristallinen Thermoplasten, Plaste und Kautschuk, 25. Jahrgang (1978), Heft 1, S. 12 – 14.
- [33] Ehrenstein, G.W.: Polymerwerkstoffe, Struktur und mechanisches Verhalten, Carl Hanser Verlag, München – Wien, 1978.
- [34] Schatt, W.: Einführung in die Werkstoffwissenschaft, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
- [35] Dietl, J.J.: Kristallisation, Morphologie und mechanische Eigenschaften eines linearen Polyäthylens, Dissertation TH Stuttgart, 1968.
- [36] Elias, H.-G.: Makromoleküle, Band 1: Grundlagen, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 1990.
- [37] van Krevelen, D.W.: Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallisation Process, Chimia 32 (1978) 279.
- [38] Hoffmann, J.D.; Weeks, J.J.: J. Chem. Phys. 37 (1962) 1723.
- [39] Vieweg, R.; Schely, A.; Schwarz, A.: Polyolefine, Kunststoff Handbuch, Band IV, Carl Hanser Verlag, München, 1989.

- [40] Wittkamp, I.; Friedrich, K.: Anwendung mikroskopischer Methoden bei der Beurteilung des Bruches in verschiedenen Propylengefügen; Prakt. Metallographie, Sonderband 9 (1978).
- [41] Hoffmann, J. D.: J. Chem. Phys. 28 (1958) 1192.
- [42] Menges, G., Schmidt, H.: Plastics and Polymers 38, No. 133, 13 (1970).
- [43] Menges, G., Schmidt, H.: Kunststoffe 57, 885 (1976).
- [44] Großkurth, K.P.: Deformationserscheinungen in zugbeanspruchten Thermoplasten, GAK 9/1974, S. 703 ff.
- [45] Friedrich, K.: Veröff. Int. Conf. On Fracture, Waterloo 1977, Vol. 3, 1119 – 1126.
- [46] Friedrich, K.: Progr. Colloid & Polym. Sci. 64 (1978) 103 – 112.
- [47] Peterlin, A.; Meinel, G.: Plastic Deformation of Polyethylen, Colloid polym. Sci. 242 (1970) 1151.
- [48] Petermann, J.; Gleiter, H.: Plastic Deformation of Polyethylen Crystals by Dislocation Motion, J. Mater. Sci. 8 (1973) 673.
- [49] Kluge, W.; Gleiter, H.; Petermann, J.: Electron Microscopic Investigations of the Molecular Mechanism of Plastic Deformation and Isotactic Polystyrene Crystals, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17 (1979) 1043.
- [50] Karbach, A.: Eigenverstärkung von Thermoplasten, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 102, VDI Verlag, Düsseldorf, 1986.
- [51] Koerner, R.M.; Hsuan, Y.G.; Lord, Jr. A.E.: Stress Cracking Behavior of HDPE Geomembranes and its Prediction, GRI Report #9, Drexel University, June 1993.
- [52] Lustiger, A.; Rosenberg, J.: Predicting of Service Life of Polyethylene in Engineering Applications. In: GRI-Seminar II, Durability and Aging of Geosynthetics, ed. by Koerner R. M., Published by Elsevier Applied Science, pp. 212 – 229, 1988.
- [53] Menges, G.; Alf, E.: Beziehungen zwischen der verformungsbedingten Spannungsrißbildung und dem Versagen von Polypropylen, Kunststoffe Bd. 62, 1972, S. 259 – 267.
- [54] Ramsteiner, F.: Zur Spannungsrißbildung in Thermoplasten durch flüssige Umgebungsmedien, Kunststoffe 80 (1990) 6, S. 695 – 700.
- [55] Göldner, H.; Holzweißig, F.: Leitfaden der technischen Mechanik, 10. Aufl., Steinkopff Verlag Darmstadt, 1988.
- [56] Michler, G.H.: Kunststoff-Mikromechanik, Carl Hanser Verlag München Wien, 1992.

- [57] DVS 2205 Teil 1: Berechnung von Behältern und Apparaten aus Thermoplasten, Kennwerte, Juni 1987.
- [58] Beerbaum, H.; Grellmann, W.: Bruchverhalten und Morphologie von HDPE-Werkstoffen in Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998.
- [59] Menges, G.; Rieß, R.; Taprogge, R.: Verformungsverhalten thermoplastischer Kunststoffe, Materialprüf. 14 (1972), Nr. 5, S. 141 – 146.
- [60] Bernier, G. A.; Kambour, R. P.: The role of organic agents in the stress crazing and cracking of poly (2,6 dimethyl –1,4– phenylene oxid), Macromolecules 1 (1968) S. 393 – 400.
- [61] Kambour, R. P. ; Gruner, C. L.; Romagosa, E. E.: Solvent Crazing of „Dry“ Polystyrene and „Dry“ Crazing of Plasticized Polystyrene, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 11 (1973) 11, S. 1879 – 1890.
- [62] Richard, K.; Diedrich, G.: Standfestigkeitseigenschaften von einigen Hochpolymeren, Kunststoffe, 45, 1955, S. 429 – 433.
- [63] Kausch-Blecken von Schmeling, H. H.: Statistische Analyse der Dauerstandzeiten von Polyäthylen-Rohren unter Innendruck, Materialprüf. 6 (1964) Nr. 7, S. 246 – 247.
- [64] Kottmann, A.: Rohre und Rohrwerkstoffe in der Gas- und Wasserversorgung, Vulkan-Verlag Essen, 1997.
- [65] Becker, G.W.; Braun, D.: Kunststoff-Handbuch, Bd. 2/2, Polyvinylchlorid, München, Wien; Carl Hanser Verlag 1985.
- [66] DVS 2226 Teil 4, Prüfen von Fügeverbindungen an Dichtungsbahnen aus polymeren Werkstoffen – Zeitstand-Zugversuch an Polyethylen, November 2000.
- [67] Hessel, J.: Zeitraffende Prüfmethoden zur Bestimmung des Zeitstandverhaltens und der Alterung von Polyolefinen in Vorhersage der Langzeiteigenschaften von Kunststoffen aus Kurzzeitprüfungen, Vorträge der 2. Vortragsveranstaltung des DVM-Arbeitskreises Polymerwerkstoffe am 13. September 1989 im Hause der Dechema in Frankfurt/Main.
- [68] Schmachtenberg, E.; Schöche, N.: Das Spannungsrissverhalten von Kunststoffen – ein unterschätzter Versagensmechanismus?, Kunststoffe 84 (1994) 9, S. 1165 – 1170.
- [69] DIN 8075, Rohre aus Polyethylen (PE) - PE 63, PE 80, PE 100, PE-HD - Allgemeine Güteanforderungen, Prüfungen, Ausgabedatum: 08/1999
- [70] Gloor, W.E.: Mod. Plast. 36 (1958) 35, S. 144 – 148, S. 214.
- [71] van Krevelen, D.W.: Properties of Polymers, Elsevier Publishing Company Amsterdam, London, New York, 1972.

- [72] Ehrbar, J.; von Meysenburg, C.-M.: Untersuchungen zur Zeitstandfestigkeit von Thermoplasten unter Chemikalieneinwirkung, Z. f. Werkstofftechnik, 7, 1976, S. 429 – 452.
- [73] Jessberger, H.L. ; Heibrock, G.: Sicherheitskonzept für Deponiebasisabdichtungssysteme – Ergebnisse einer exemplarischen Anwendung auf eine Kombinationsabdichtung, BMBF-Verbundforschungsvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen, 3. Arbeitstagung (Statusseminar), 21.-23. März 1995, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (S. 315).
- [74] Schmachtenberg, E.: Lebensdauerabschätzung für Dichtungsbahnen, Geotextilien und Bauteile aus PE-HD, 10. Fachtagung „Die sichere Deponie“, 24.-25. Februar 1994, SKZ Würzburg.
- [75] Gottheil, K.-M.; Brauns, J.: Thermische Einflüsse auf die Dichtwirkung von Kombinationsdichtungen – Messungen an einem Testfeld, BMBF-Verbundforschungsvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen. 3. Arbeitstagung (Statusseminar), 21.-23. März 1995, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin (S. 175).
- [76] Dernbach, H.: Versuche zur Abschätzung des Gaspotentials einer Deponie anhand von Müllproben, Veröffentlichung des Instituts für Stadtbauwesen, Gas- und Wasserhaushalt von Mülldeponien, Heft 33, S. 447 – 469, Braunschweig 1982.
- [77] Collins, H.-J.; Münnich, K.: Temperaturen in Siedlungsabfalldeponien und deren Auswirkungen auf die Basisabdichtung, Müll und Abfall 25 (4), S. 275 – 282.
- [78] Koerner, R.M.; Halse, Y.H.; Lord Jr., A.E.: Long Term durability and aging of geomembrane. in: Bonaparte, R. (Ed.), Waste Containment Systems: Construction, Regulation and Performance. ASCE Geotechnical Special Publication No. 26, New York, pp. 106 – 134, 1990.
- [79] Krebs, C.; Avondet, M.A.; Leu, K.W.: Langzeitverhalten von Thermoplasten – Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit, Hanser-Verlag München (1999).
- [80] Gächter, R.; Müller, H.: Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München Wien, 1989.
- [81] Affolter, S.: Langzeitverhalten von Thermoplasten, Interstaatliche Hochschule für Technik, NTB, Buchs, Schweiz, 1999.
- [82] Zweifel, H.: Stabilisation of Polymeric Materials, Springer-Verlag Berlin, 1997.
- [83] Grassie, N.; Scott, G.: Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge University Press, New York, 1985.



- [84] Aminabhavi, T.M., Balundgi, R.H.; Cassidy, P.E.: A review on biodegradable plastics, Polym.-Plast. Technol. Eng., 29(3), 235 – 262 (1990).
- 85] Krümpelbeck, I.: Untersuchungen zum langfristigen Verhalten von Siedlungsabfalldeponien, Dissertation, Bergische Universität – GH Wuppertal, 1999.
- [86] Doležel, S.: Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1978.
- [87] Menges, G.: Werkstoffkunde Kunststoffe, 3. Auflage 1990, Carl Hanser Verlag München.
- [88] NRW-Medienliste in RdErl. d. Ministers für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft vom 14.08.1985 III A5 – 541.2.3 – Deponiebasisabdichtungen aus Dichtungsbahnen, Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen – Nr. 60, 06.09.1985.
- [89] Empfehlung für Prüfflüssigkeiten des Arbeitskreises 11 "Geotechnik der Deponien und Altlasten -GDA" der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau.
- [90] Koch, R.; Gaube, E.; Hessel, J.; Gondro, C.; Heil, H.: Langzeitfestigkeiten von Deponiedichtungsbahnen aus Polyethylen, Müll und Abfall 20 (1988) 9.
- [91] Bode, R.: Ruß als Pigment für Kunststoffe, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 22. Jahrgang, Nr. 4/1969, S. 167 – 174.
- [92] Steffen, H.: Anforderung an die Dichtungselemente von Kombinationsdichtungen für die Deponiebasis, Müll und Abfall 19/90.
- [93] Turk, M.: Inkrustationen in Entwässerungssystemen von Monodeponien, Deponieentwässerungssysteme, Technische Akademie Esslingen, Bd. 481, 1995.
- [94] Stegmann, R.: Abbau und Umsetzung im Deponiekörper, Abfallwirtschaft und Recycling, E. Keller, W. Schenkel, Vulkan-Verlag Essen, 1992.
- [95] Lüders, G.; Müller, W.; August, H.: Untersuchung der Langzeitbeständigkeit von Schutzmaterialien für Kunststoffdichtungsbahnen von Deponiebasisabdichtungen, Deponiebasisabdichtungssysteme 3. Arbeitstagung 1995 BAM, BMBF-Verbundforschungsvorhaben, Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen, Tagungsband S. 409 – 420, Herausgeber BAM, Berlin.
- [96] Falbe, J.; Regitz, M.: Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, 1992
- [97] Kausch, H.H.: Bruchverhalten, Bauteilgestaltung und Zuverlässigkeit von Kunstwerkstoffen, Materialprüf. 20 (1978) Nr.1 Januar.

- [98] Gaube, E., Kausch, H.H.: Bruchtheorien bei der industriellen Anwendung von Thermoplasten und glasfaserverstärkten Kunststoffen, Kunststoffe Bd. 63, 1973, H. 6, S. 391 – 397.
- [99] Ehrenstein, G.W.: Kunststoff-Schadensanalyse, - Methoden und Verfahren -, Carl Hanser Verlag München Wien, 1992.
- [100] Fischer, E.W.: Zeitschrift Naturforschung 12a, 753 (1957).
- [101] Berndtsen, N.; Jansen, F. J.: Präparation von Polymeren für die Licht- und Elektronenmikroskopie, Aachen (IKV an der RWTH Aachen) 1979.
- [102] Breining, A., Ehrenstein, G.W., Varga, J.: Ätzen von Kunststoffen, Eine Präparationstechnik für mikroskopische Untersuchungen, Materialprüfung 39 (1997) 3, Carl Hanser Verlag, München.
- [103] Beyer, H.; Riesenberger, H.: Handbuch der Mikroskopie, VEB Verlag Technik, Berlin 1988.
- [104] Schmidt, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.
- [105] Gehde, M.: Schweißverbindungen an Deponiedichtungsbahnen – Prüfungen und Versagensverhalten, SKZ-Fachtagung „Die sichere Deponie“, Würzburg, 1992.
- [106] Lüders, G.: Praxiserprobung eines Modells zur Bewertung der Qualität von heizkeilgeschweißten Überlappnähten, 15. Fachtagung „Die sichere Deponie“, 18. und 19.02.1999, SKZ Würzburg.
- [107] Giroud, J.P.; Tisseau, B.; Sodermann, K.L.; Beech, J.F.: Analysis of Strain Concentration Next to Geomembrane Seams, Geosynthetic International 1995.
- [108] Henkhaus R.; Rau, W.: Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen gegenüber aggressiven Medien - Einfluss der Morphologie am Beispiel von Polyethylen hoher Dichte, Werkstoffe und Korrosion 36 (1985), S. 8 – 16.
- [109] Peterlin, A.: Dependence for Diffusion Transport on Morphology of Crystalline Polymers, J. of Macromol. Sci. Phys., B11, 1975, p. 57 – 87.
- [110] Engel, L.; Klingele, H.; Ehrenstein, G.W.; Schaper, H.: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Kunststoffschäden, Carl Hanser Verlag München Wien, 1978.
- [111] Yaffee, M.B.; Kramer, E.J.: J. Mater. Sci. 16 (1981) 2130 – 2136.
- [112] Menges, G.; Michaeli, W.; Rieß, R.: Verformungsbedingte Spannungsrissebildung bei Polypropylen in korrosiver Umgebung, Kunststoff-Berater, 10/1972, S. 791 – 794.

- [113] Lustiger, A.; Markham, R. L.: Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions, Polymer, 1983, Vol 24, December, S. 1647 – 1654.
- [114] Strebel, J.J.; Moet, A.: Accelerated fatigue fracture mechanism of medium density polyethylene pipe material, Journal of Materials Science 26 (1991) 5671 – 5680.
- [115] Kausch, H.H.: Polymer Fracture, S.215, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1978.
- [116] Will, P.: JT<sub>J</sub>-Konzept und dissipative Energie am Riss in Grellmann, W.; Seidler, S., Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Berlin; Heidelberg; New York; Springer Verlag 1998.
- [117] Opfermann, J.: Untersuchungen zur Fließzonenbildung und zum Bruch von amorphen Plastomeren, Dissertation Aachen ,1978.
- [118] Olley, R.H.: Selective Etching of Polymeric Materials, Science Progress, 1986, vol.70, pp.17 – 43.
- [119] Shahin, M.M.; Olley, R.H.; Blissett, M.J.: Refinement of Etching Techniques to Reveal Lamellar Profiles in Polyethylene Banded Spherulithes, J. Polym. Sci. Polym. Part B: Polym. Phys. 1999, vol.37, pp.2279 – 2286.
- [120] Freedman, A.M.; Bassett, D.C.; Vaughan, A.S.; Olley, R.H.: On Quantitative Permanganic Etching, Polymer, 1986, vol.27, pp.1163 – 1169.
- [121] Sawyer, L.C.; Grubb, D.T.: Polymer Microscopy, Chapman & Hall, 2. Auflage 1996.
- [122] Park, J; Eom, K.; Kwon,O; Woo, S.: Use of scanning electron microscopy to investigate melt-crystallized polyolefin microstructures and industrial applications, Samsung General Chemicals, San 222, Doggod-Ri, Daesan-Eup, Seosan, Choongnam, 356-711, South Korea, November 2001.
- [123] Kowatschewa, R.; Semerdjiev, S.: Verfahren zur Entwicklung und lichtmikroskopischen Untersuchung der Überstruktur von Polyäthylen, Praktische Metallografie 9 (1972) 3, S. 147 – 160.
- [124] Friedrich, K.: Mikroskopische Methoden zur Gefügeanalyse teilkristalliner Thermoplaste, Praktische Metallografie 16 (1979), S. 321 – 334.
- [125] Jestädt, M.; Henkhaus, R.; Hessel, J.; Bühler, H.-E.: Vergleichende Bewertung verschiedener Präparationsverfahren zur Sichtbarmachung der Morphologie teilkristalliner Polymerwerkstoffe, Praktische Metallographie 16 (1979), S. 268 – 283.

- [126] Bonten, Ch.: Beitrag zur Klärung des Wirkmechanismus in Schweißverbindungen aus teilkristallinen Thermoplasten, Dissertation am Institut für Kunststoffe im Maschinenbau der Universität Gesamthochschule Essen, Shaker Verlag Aachen 1999.
- [127] ASTM D 3895-98: Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, Ausgabe 1998.
- [128] Dansk Standard DS 2131.2: PEM og PEH ledninger, Rør, formstykker og samlinger af polyethylen type PEM og PEH til gasledninger i jord, 2. udg. Marts 1982.
- [129] ISO 11357-6: Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC), Part 6: Determination of oxidation induction time, First edition 2002-05-01.
- [130] DIN EN 728: Kunststoffrohrleitungs- und Schutzrohrsysteme, Rohre und Formstücke aus Polyolefinen, Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit, Ausgabe 1997.
- [131] ASTM D 5885-97: Standard Test Method for Oxidative Induction Time of Polyolefin Geosynthetics by High-Pressure Differential Scanning Calorimetry, Ausgabe 1997.
- [132] Ehrenstein, G.W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1998.
- [133] Merle, B.: Größere Sicherheit beim Kunststoff-Heizwendelschweißen durch Fehlererkennung, 3R international 35 (1996) Heft 7, S. 411.
- [134] Beitz, W.; Grote, K.-H.: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 19. Auflage 1997, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [135] Bielefeldt, K.: Beitrag zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von Schweißverbindungen an PE-HD-Dichtungsbahnen, 7. Fachtagung „Die sichere Deponie“, SKZ Würzburg 1991.
- [136] Ehrenstein, G.W.; Rosenkranz, F.: Abschlussbericht zum DFG-Forschungsvorhaben Eh 60/66-1, 2001.
- [137] Menges, G.; Michaeli, W.; Rieß, R.: Verformungsbedingte Spannungsrißbildung bei Polypropylen in korrosiver Umgebung, Kunststoff-Berater 10/1972.
- [138] Lu, X.; Qiau, R.; Brown, N.: The Effect of Crystallinity on Fracture and Yielding of Polyethylene, Polymer 36, S. 4239 – 4244.
- [139] Henke, S.J.; Smith, C.E.; Abbot, R.F.: Polym. Eng. Sci. 15 (1975) 79.
- [140] Günzler, H.; Gremlich, H.-U.: IR-Spektroskopie, 4. Auflage 2003, WILEY-VCH Verlag, Weinheim.

- [141] Kneipp, J.: Fourier-Transform-Infrarot-mikrospektroskopische Charakterisierung transmissibler spongiformer Enzephalopathien, Dissertation 2001, Freie Universität Berlin.
- [142] DIN 53383-2: Prüfung von Kunststoffen; Prüfung der Oxidationsstabilität durch Ofenalterung; Polyethylen hoher Dichte (PE-HD); Infrarotspektroskopische (IR) Bestimmung des Carbonyl-Gehaltes, Ausgabe Juni 1983.
- [143] Becker, G.W.; Braun, D.: Kunststoff Handbuch 2/1, Polyvinylchlorid, Carl Hanser Verlag München Wien 1986.
- [144] Müller, W.; Jakob, I.: Comparison of Oxidation Stability of various geosynthetics. In: Cancelli, A.; Cazzuffi, D.; Soccodato, C., Proceedings of the Second European Geosynthetics Conference, Bologna, Patron Editore 2000.
- [145] Viertel, A.: Untersuchungen zur Lebensdauer von Überlappschweißverbindungen an Deponiedichtungsbahnen aus PE-HD, 13. SKZ-Fachtagung „Die sichere Deponie“, Würzburg, 1997.

## Anhang

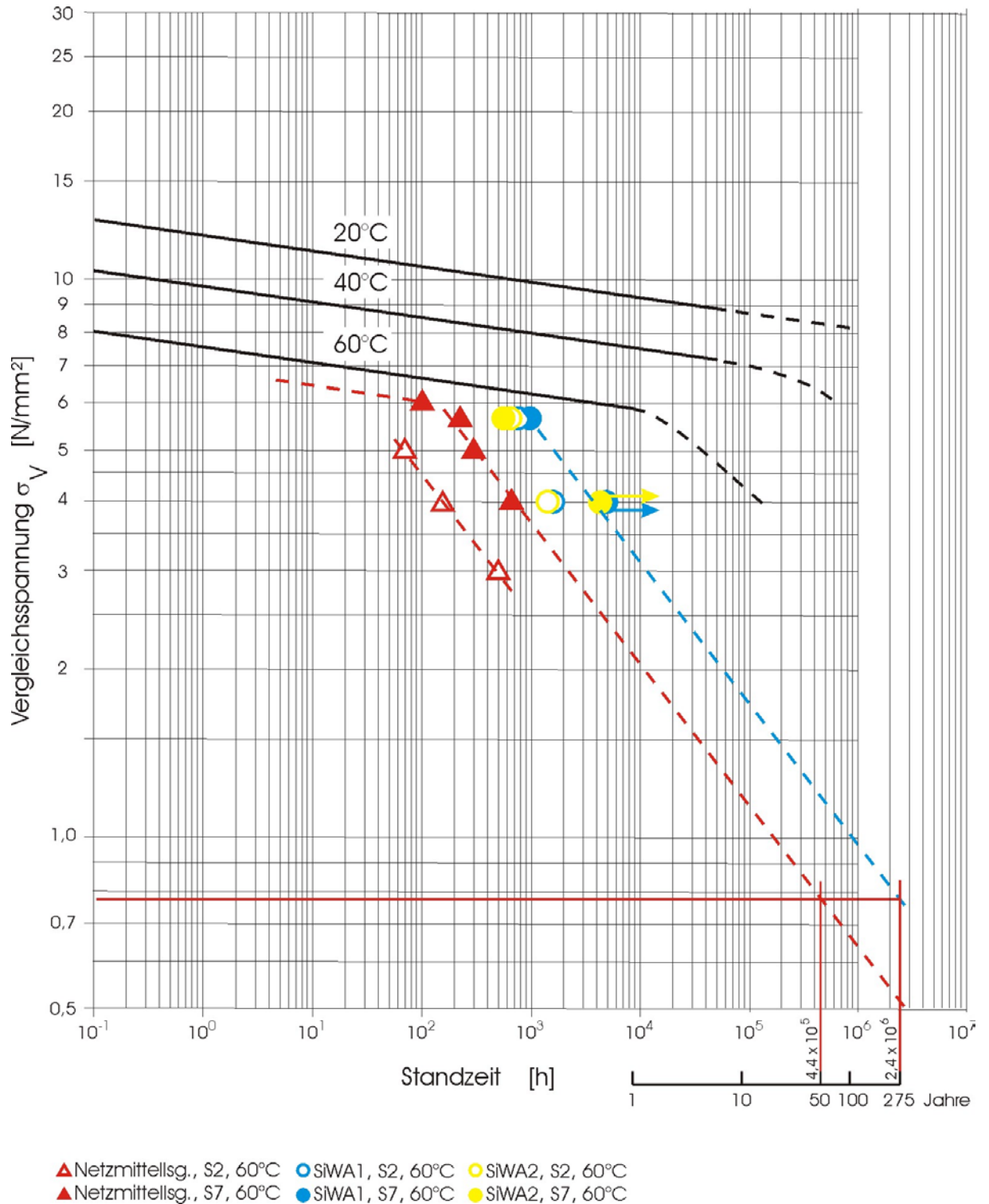


Bild A1: Extrapolation der Lebensdauer der Schweißnahtserie S7 bei Beaufschlagung mit 2%-iger wässriger Arkopal-Netzmittellösung und mit Prüfflüssigkeit SiWa 1 in Zeitstand-Diagramm

Lfd Nr.	Stoffgruppe	Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten
	<b>A</b>	<b>hochkonzentrierte flüssige Medien</b>
1	Benzine (Otto-Kraftstoffe) und aromatische Kohlenwasserstoffe	40 Vol.-% 2,2,4-trimethylpentan (Isooktan) 30 Vol.-% Methylbenzol (Toluol) 20 Vol.-% Dimethylbenzol (Xylol) 10 Vol.-% Methylnaphthalin
2	Heizöl, Diesekraftstoffe, Paraffinöle, Schmieröle	35 Vol.-% Diesekraftstoff 35 Vol.-% Paraffinöl (C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> ) 30 Vol.-% Schmieröl HD 30
3	Amine	40 %ige wässrige Dimethylaminlösung
4	Alkohole	30 Vol.-% Methanol 30 Vol.-% Propanol-(2), (Isopropanol) 40 Vol.-% Ethandiol-(1,2), (Glykol)
5	aliphatische Kohlenwasserstoffe	30 Vol.-% Trichlorethen (Trichlorethylen) 30 Vol.-% Tetrachlorethen (Tetrachlorethylen) 40 Vol.-% Dichlormethan (Methylenchlorid)
6	aliphatische Ester und Ketone	50 Vol.-% Ethansäureethylester (Ethylacetat) 50 Vol.-% 4-Methyl-pentanol-(2) (Methylisobutylketon)
7	aliphatische Aldehyde	37 %ige wässrige Methanollösung (wässrige Formaldehydlösung)
8	organische Säuren	50 Vol.-% Ethansäure (Essigsäure) 50 Vol.-% Propansäure (Propionsäure)
9	anorganische Mineralsäuren (oxidierend)	50 Vol.-% Schwefelsäure (95-97 %ig) 50 Vol.-% Salpetersäure (65 %ig)
10	anorganische Laugen	60 %-ige Natronlauge
11	anorganische Neutralsalzlösung	gesättigte NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung (Verhältnis 1:1)
12 bis 22	<b>B</b>	<b>verdünnte flüssige Medien</b> 1 bis 11 in wässriger bzw. gesättigter wässriger Lösung der Stoffgruppe A und Eluate
23		Deponiesickerwasser (Beständigkeit gegen biogene, fäulnisfähige Flüssigkeiten)
	<b>C</b>	<b>Gas</b>
24		Prüfgasgemisch 50% Methan, 50% Kohlendioxid, wassergesättigt

Tabelle A1: Prüfflüssigkeiten gemäß NRW-Richtlinie [89]

Lfd. Nr.	Lfd. Nr.	Stoffgruppe	Stoffgruppe	Zusammensetzung der Prüfflüssigkeiten
GDA	NRW	NRW		hochkonzentrierte flüssige Medien
1	1	A	Benzine (Otto-Kraftstoffe) und aromatische Kohlenwasserstoffe	40 Vol.-% 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) 30 Vol.-% Methylbenzol (Toluol) 20 Vol.-% Dimethylbenzol (Xylol) 10 Vol.-% Methylnaphthalin
2	2	A	Heizöl, Dieselkraftstoffe, Paraffinöle, Schmieröle	35 Vol.-% Dieselkraftstoff 35 Vol.-% Paraffinöl (C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> ) 30 Vol.-% Schmieröl HD 30
3	9 *)	A	anorganische Mineralsäuren (oxidierend)	68 Vol.-% Salpetersäure (konzentriert)
4	10	A	anorganische Laugen	60 %ige Natronlauge
5		-		Kalkmilch, Ca(OH) <sub>2</sub> , gesättigt
6	15	B	Alkohole	30 Vol.-% Methanol 30 Vol.-% Propanol-(2), (Isopropanol) 40 Vol.-% Ethandiol-(1,2), (Glykol)
7	19	B	organische Säuren	50 Vol.-% Ethansäure (Essigsäure) 50 Vol.-% Propansäure (Propionsäure)
8	23	B	reale Medien	Deponiesickerwasser (Beständigkeit gegen biogene, fäulnisfähige Flüssigkeiten)
*) an dieser Stelle von NRW abweichende Zusammensetzung				

Tabelle A2: Empfehlung für Prüfflüssigkeiten des Arbeitskreises 11 "Geotechnik der Deponien und Altlasten -GDA" der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau [90]



Eigenschaften	Meßmethode ISO/IEC*		Einheit DIN	A 3512 R schwarz
Viskositätszahl J	ISO 1 191	DIN 53 728	cm³/g	240
Mittleres Molekulargewicht	Lösungviskosität:	c = 0,001 g/cm³		97000
Schmelzindex	ISO 1133	DIN 53 735		
MFI 190/2	Prozedur 4		g/10 min	0,5
MFI 190/5	Prozedur 5		g/10 min	1,6
Schmelzbereich	Polarisationsmikroskop		°C	122
Dichte bei 23°C	ISO/R 1 183	DIN 53 479	g/cm³	0,944
Streckspannung	ISO/R 527	DIN 53 455	N/mm²	18
Dehnung bei Streckspannung	Vorschubgeschwindigkeit D	Vorschubgeschwindigkeit	%	12
Reißfestigkeit	Prüfstab	VI	N/mm²	30
Reißdehnung	Nach Abb. 1	Prüfstab 3	%	>700
Elastizitätsmodul	ISO 178	-	N/mm²	700
Schubmodul	ISO 537; Methode A	DIN 53 445	N/mm²	350
Vicat Erweichungstemperatur	ISO 306	DIN 53460		
VST/A/50			°C	118
VST/B/50			°C	68
Formbeständigkeit in der Wärme	ISO 75	DIN 53 461		
	Methode A		°C	38
	Methode B		°C	58
Wärmeleitfähigkeit			W/mK	0,42
Längenausdehnungskoeffizient			K⁻¹	2x10⁻⁴
Spezifische Wärme			KJ/kg K	1,7
Wasseraufnahme	ISO 62; Probekörper 50 x 50 x 3 mm	DIN 53 495	28 d Gew. %	0,03
Spannungsrißbeständigkeit	ASTM-D 1693-70		h	>2000
*ISO = International Organization for Standardization; IEC = International Electrotechnical Commission				


Tabelle A3: Werkstoffkenndaten der PE-Dichtungsbahn Vestolen A 3512 R, Hüls Aktiengesellschaft, Marl, 1989

Probenserie	Schweiß- geschwindigkeit	Schweiß- temperatur	Andruckkraft	Fügenrehtdicke	Füreweg
	[m/min]	[°C]	[kN]	[µm]	[µm]
S1	0,5	300	1,0	4310	870
S2	0,5	350	0,5	4450	800
S3	0,5	350	1,0		
S4	0,5	350	1,5		
S5	0,5	400	1,0		
S6	0,5	450	1,0	3300	1900
S7	1,5	300	1,0	4990	210
S8	1,5	350	0,5		
S9	1,5	350	1,0		
S10	1,5	350	1,5		
S11	1,5	400	1,0		
S12	1,5	450	1,0		
S13	2,5	300	1,0	5190	120
S14	2,5	350	0,5		
S15	2,5	350	1,0		
S16	2,5	350	1,5		
S17	2,5	400	1,0		
S18	2,5	450	1,0		

Tabelle A4: Die Probenserien S1 bis S18 wurden unter Variation der Parameter Schweißgeschwindigkeit, Schweißtemperatur und Andruckkraft hergestellt. Die für Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählten Schweißnahtserien sind grau hinterlegt.

### Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben habe. Die vorgelegte Arbeit wurde von mir bisher nicht als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet. Es hat meinerseits kein früheres Promotionsgesuch stattgefunden.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Hinrichsen', with a vertical line to its left.

Jürgen Hinrichsen